

## Trabajo Fin de Grado

### **Estudio de la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) a presión atmosférica en la combustión de gas ácido**

Autor

Aitor Peláez Casado

Director

Juan Manuel Colom Díaz

Ponente

Dra. M<sup>a</sup> Ujué Alzueta Anía





Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza

## DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD

(Este documento debe acompañar al Trabajo Fin de Grado (TFG)/Trabajo Fin de Máster (TFM) cuando sea depositado para su evaluación).

D./D<sup>a</sup>. Aitor Peláez Casado

con nº de DNI 73130820C en aplicación de lo dispuesto en el art.

14 (Derechos de autor) del Acuerdo de 11 de septiembre de 2014, del Consejo de Gobierno, por el que se aprueba el Reglamento de los TFG y TFM de la Universidad de Zaragoza,

Declaro que el presente Trabajo de Fin de (Grado/Máster)  
Grado \_\_\_\_\_, (Título del Trabajo)

Estudio de la oxidación de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S) a presión atmosférica  
en la combustión de gas ácido

es de mi autoría y es original, no habiéndose utilizado fuente sin ser citada debidamente.

Zaragoza, 21 de Junio de 2017

Fdo: Aitor Peláez Casado



## Agradecimientos

En primer lugar, me gustaría dar las gracias a Juan Manuel Colom por su atención, sugerencias y ayuda prestada durante la total realización de este trabajo fin de grado.

Agradecer también a la Doctora M<sup>a</sup> Ujué Alzueta por sus consejos y consideración.

A mi familia, por apoyarme y darme ánimos durante todos estos años.

# Índice

<b>1 Introducción y objetivos .....</b>	<b>1</b>
<b>2 Antecedentes.....</b>	<b>2</b>
2.1 Oxidación de $H_2S$ .....	2
2.2 Oxi-combustión.....	3
2.3 Biogás .....	4
<b>3. Metodología experimental .....</b>	<b>6</b>
3.1 Descripción del sistema experimental .....	6
3.2 Planteamiento de los experimentos .....	7
<b>4 Análisis de resultados.....</b>	<b>11</b>
4.1 Oxidación de $H_2S$ .....	11
4.1.1 Experimentos 1, 2 y 3 .....	11
4.2 Oxidación de $CH_4$ .....	13
4.2.1 Experimentos 4, 5 y 6 .....	13
4.3 Oxidación de $CH_4$ y $H_2S$ .....	16
4.3.1 Experimento 7 .....	16
4.3.2 Experimento 8 .....	17
4.3.3 Experimento 9 .....	18
4.3.4 Experimento 10 .....	20
4.3.5 Experimento 11 .....	21
<b>5 Conclusiones.....</b>	<b>23</b>
<b>6 Bibliografía.....</b>	<b>24</b>
<b>Anexo A. Metodología experimental .....</b>	<b>25</b>
A.1 Instalación experimental .....	25
A.2 Sistema de alimentación .....	25
A.2.1 Gases .....	26
A.2.2 Borbotador.....	27
A.2.3 Controladores de flujo másico.....	29
A.2.4 Medidor de caudal volumétrico (Burbujímetro).....	29
A.2.5 Conducciones .....	30
A.3 Sistema de reacción .....	31
A.3.1 Reactor .....	31
A.3.2 Horno .....	31
A.3.3 Sistema de control de temperatura.....	32
A.4 Sistema de detección y análisis de gases .....	34
A.4.1 Condensador y portafiltros .....	34

A.4.2 Micro-Cromatógrafo de gases .....	35
A.4.3 Analizador de gas (CO/CO <sub>2</sub> ).....	36
A.4.4 Analizador de gas (SO <sub>2</sub> ).....	36
<b>Anexo B. Procedimiento experimental .....</b>	<b>37</b>
B.1 Preparación de los equipos.....	37
B.2 Realización de los experimentos .....	37

# 1 Introducción y objetivos

El gas natural (GN) es una fuente esencial de energía para aplicaciones industriales, residenciales, comerciales y específicamente, para producción de electricidad. También se utiliza como materia prima para la producción de polímeros y plásticos. Los sectores importantes de la industria de GN incluyen la perforación de pozos y extracción del gas, almacenaje y transporte, la licuefacción y posterior vaporización.

El GN convencional se obtiene de pozos de petróleo en tierra y en alta mar. El reciente desarrollo tecnológico del *fracking* o fractura hidráulica ha permitido la extracción de mayores cantidades de gas pizarra o gas esquisto (*shale gas*), un tipo de gas natural que se encuentra enquistado sobre formaciones rocosas subterráneas.

Generalmente, el GN sale acompañado de impurezas como sales, salmueras y gases corrosivos como sulfuro de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{S}$ ) y dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ). El componente principal del GN es el gas metano ( $\text{CH}_4$ ) pero, comúnmente, contiene otros hidrocarburos livianos: etano ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), propano ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) y butano ( $\text{C}_4\text{H}_{10}$ ), y en menor cantidad algunos hidrocarburos pesados [1].

Dependiendo del yacimiento, las fracciones de  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  varían entre el 0 y el 30% del gas natural. El  $\text{H}_2\text{S}$  es tóxico y sus productos de combustión (especialmente el trióxido de azufre ( $\text{SO}_3$ )) pueden causar graves problemas de corrosión. A su vez, el  $\text{CO}_2$  disminuye el poder calorífico del gas. Estos problemas junto a otros como olores molestos o emisiones de compuestos causantes de lluvia ácida hacen necesaria la utilización de procesos de purificación previos a la utilización del gas [2].

Los procesos encargados de eliminar el  $\text{H}_2\text{S}$  y el  $\text{CO}_2$  del gas natural se denominan procesos de endulzamiento. Entre los distintos métodos existentes destaca el proceso de endulzamiento con aminas basado en la absorción química. Es uno de los procesos más eficientes y más utilizados en la actualidad [3].

Sin embargo, procesos de purificación como el anterior pueden resultar muy costosos pudiendo hacer la utilización del gas inviable económicamente. Por ello, se está planteando el posible uso directo de estos gases combustibles que contienen  $\text{H}_2\text{S}$  sin limpieza previa. [4]

En este contexto, este trabajo fin de grado pretende estudiar la oxidación del sulfuro de hidrógeno en presencia de metano en condiciones bien controladas en un reactor de fase homogénea a presión atmosférica. Para ello se medirá primeramente la conversión del  $\text{H}_2\text{S}$  y del  $\text{CH}_4$  por separado para después estudiar los resultados de su interacción. Todo ello se realizará en un amplio rango de temperaturas y con diferentes concentraciones de oxígeno. Los resultados obtenidos permitirán evaluar el posible aprovechamiento de gases combustibles con alta presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ , determinar las condiciones óptimas de operación para la combustión de este gas y evaluar la influencia del  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso de oxidación.



## 2 Antecedentes

### 2.1 Oxidación de H<sub>2</sub>S

Aunque existen muchos estudios sobre el impacto generado por las especies sulfuradas durante la combustión, la oxidación del sulfuro de hidrógeno sigue siendo poco conocida debido al frecuente uso de tratamientos de limpieza, dada la naturaleza tóxica del compuesto.

Zhou y cols. [5] llevaron a cabo estudios de oxidación de H<sub>2</sub>S en concentraciones comprendidas entre 100 y 520 ppm en un reactor de flujo de cuarzo a presión atmosférica. Para distintas concentraciones de oxígeno (200 a 1000 ppm) y temperaturas comprendidas entre 950 y 1150 K se observa que, a medida que la atmósfera se vuelve más oxidante, se favorece la oxidación del H<sub>2</sub>S ocurriendo a menores temperaturas. Todos los estudios se realizaron en condiciones oxidantes. No realizaron estudios en condiciones estequiométricas y reductoras debido a la excesiva aparición de azufre elemental en esas condiciones. Se muestra también una elevada selectividad a H<sub>2</sub> (hasta un 40%) incluso en las condiciones más oxidantes.

El proceso Claus de recuperación de azufre se emplea en el tratamiento de las corrientes de gas ácido. Este proceso utiliza la oxidación del H<sub>2</sub>S en un horno de reacción, además de un proceso de conversión realizado sobre catalizadores de alúmina en convertidores. La combustión controlada con aire sigue la reacción  $\text{H}_2\text{S} + 3/2 \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$  mientras que el SO<sub>2</sub> resultante reacciona con el H<sub>2</sub>S restante para formar azufre y vapor de agua siguiendo la reacción  $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$ . La eficiencia de recuperación de azufre típica de la unidad Claus es sólo del 94% por lo que se necesita una unidad de tratamiento del gas residual (UTGR) con la que se consigue una eficiencia mayor al 99.8% [6].

Por otra parte, la información sobre la interacción del H<sub>2</sub>S con hidrocarburos (CH<sub>4</sub>) es también escasa. Debido a una propiedad esencial de los hidrocarburos combustibles como es la autoignición, causante de fallos y daños en motores, es necesario comprender los efectos que puede ocasionar la presencia del H<sub>2</sub>S en el gas natural.

Experimentos realizados en una máquina de compresión (*Rapid Compression Machine*) trabajando en un rango de temperaturas entre 930 y 1050 K y a una presión de entre 30 y 80 bar en condiciones oxidantes muestran que la adición de un 1% de H<sub>2</sub>S al CH<sub>4</sub> reduce el tiempo de retardo de autoignición en un factor de 2. Al contrario que ocurre con la adición de NO<sub>2</sub> al CH<sub>4</sub>, la adición de H<sub>2</sub>S al CH<sub>4</sub> no cambia los canales de oxidación del hidrocarburo cualitativamente [7]. Sin embargo, su interacción con H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> inicia su oxidación con la reacción  $\text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = \text{SH} + \text{HO}_2$  para después promover la oxidación del CH<sub>4</sub> con la reacción  $\text{CH}_4 + \text{HO}_2 = \text{CH}_3 + \text{OH}$ .

Otros experimentos llevados a cabo en un reactor de flujo laminar a 50 bar y a unas temperaturas entre 600 y 900 K en condiciones reductoras y estequiométricas ( $\lambda=0,04$  y  $\lambda=0,9$  respectivamente) también muestran que el H<sub>2</sub>S promueve la oxidación del CH<sub>4</sub>. El H<sub>2</sub>S comienza a reaccionar a 650 K en condiciones reductoras. A esta temperatura, aproximadamente se consume un 6% de oxígeno y el principal producto es

SO<sub>2</sub>. Por encima de 750 K, el H<sub>2</sub>S se consume completamente. El SO<sub>2</sub> sigue siendo el principal producto de oxidación incluso a altas temperaturas, ya que la conversión del metano es muy baja en estas condiciones. En condiciones estequiométricas, alrededor del 40% del H<sub>2</sub>S se consume a 600 K. La oxidación del 10% del metano ocurre a 775 K. La conversión del CH<sub>4</sub> es también baja, siendo el SO<sub>2</sub> el principal producto de oxidación [8].

## 2.2 Oxi-combustión

La oxi-combustión o combustión usando oxígeno es una tecnología prometedora para abordar los problemas relacionados con el uso del gas ácido y ha recibido atención últimamente siendo aplicable a centrales eléctricas para la captura de CO<sub>2</sub> [9].

En el proceso de oxi-combustión, el combustible se quema con oxígeno puro donde además se añade un diluyente para moderar la temperatura. Los diluyentes empleados habitualmente son CO<sub>2</sub>, agua (H<sub>2</sub>O) o una mezcla de los dos. Los gases procedentes de la combustión contienen principalmente CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. Después de atravesar la turbina para la generación de electricidad, el agua puede extraerse fácilmente mediante condensación mientras que el dióxido de carbono puede recogerse o usarlo para la llamada recuperación optimizada de petróleo (EOR). Este proceso consiste en la inyección de CO<sub>2</sub> a alta presión en los yacimientos donde el petróleo ya no puede extraerse por métodos convencionales. El CO<sub>2</sub> es miscible con el petróleo y resulta menos caro que otros disolventes adecuados para este proceso. Cuando el gas es inyectado, este arrastra el petróleo que se encuentra en las rocas porosas haciendo posible su extracción. La EOR empleando CO<sub>2</sub> como disolvente es idónea para petróleos de baja densidad debido a que el CO<sub>2</sub> es más soluble con hidrocarburos ligeros [10].

En la Figura 2.1 aparecen tres versiones distintas de un ciclo genérico de potencia de gas similar a un ciclo de oxi-combustión. El aire (a), el CO<sub>2</sub> (b), o el H<sub>2</sub>O (c) se comprimen hasta una presión de 40 atm para introducirse en la cámara de combustión. En dicha cámara, el gas ácido (en los casos de oxi-combustión también O<sub>2</sub>) se introduce y se quema hasta alcanzar los 1500 K a la entrada de la turbina. En la turbina, el gas se expande hasta una presión de 1 atm y una temperatura de 750 K para después enfriarse en un generador de vapor con recuperación de calor (*Heat Recovery Steam Generator*) que alimenta una turbina de vapor. En los ciclos de oxi-combustión (b, c), los gases de combustión entran en un condensador donde todo el agua es condensada y extraída. La corriente de gases resultante es una mezcla de CO<sub>2</sub> y otras especies no condensables que se utilizará en la EOR. Parte del diluyente (CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O) se recircula a la cámara de combustión.

Entre los principales beneficios esperados de la oxi-combustión de gas ácido con EOR para generar electricidad se encuentran: la reducción de la corrosión producida por los productos azufrados de combustión (atmósfera sin exceso o leve exceso de O<sub>2</sub>) y, gracias al beneficio generado por la EOR, la posibilidad de asumir el coste adicional de una planta de oxi-combustión.

Sin embargo, ya que el gas ácido (GN sin limpieza previa) no se suele usar como combustible, se conoce poco sobre su comportamiento en la combustión y sigue sin estar claro que efecto produce el uso de los diluyentes en los productos de combustión a la salida de la turbina. Tampoco se conoce a la perfección si la integración del ciclo junto al

proceso de recuperación de petróleo es factible con o sin un caro proceso de limpieza previa o como debe diseñarse la cámara de combustión [11].

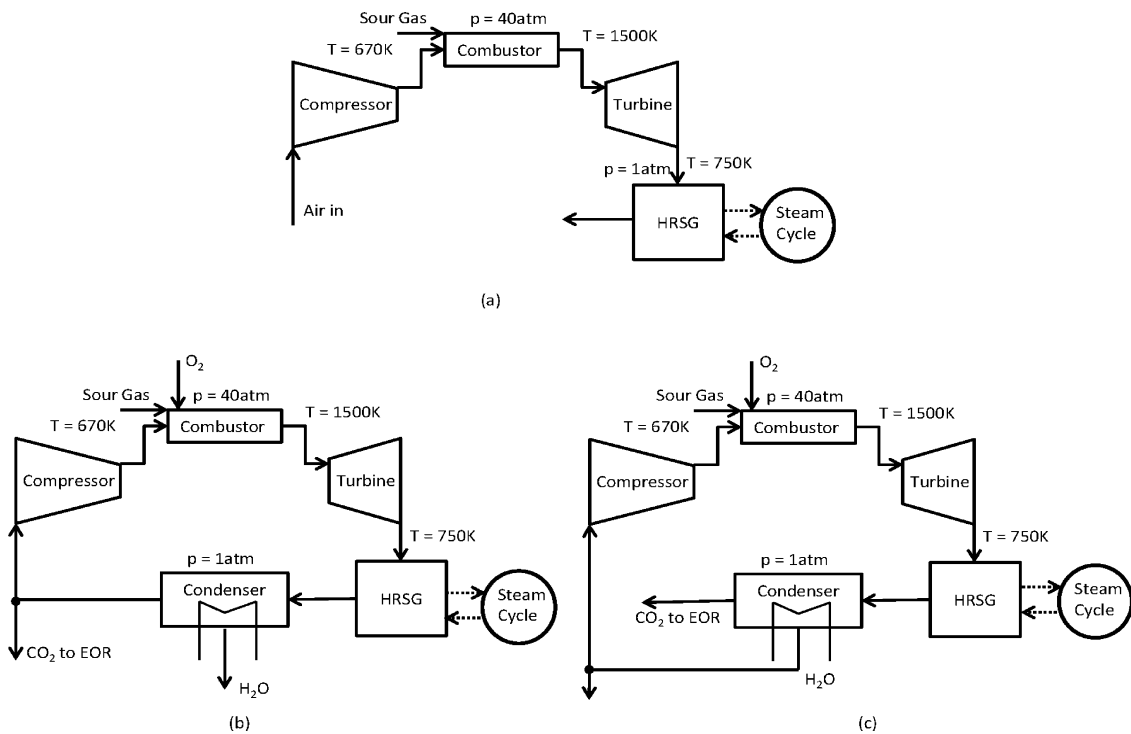


Figura 2.1 Ciclos usados para el análisis basado en el ciclo combinado de oxi-combustión.  
(a) Combustión con aire. (b) Oxi-combustión con  $\text{CO}_2$  diluido. (c) Oxi-combustión con  $\text{H}_2\text{O}$  diluido.

## 2.3 Biogás

Desde hace unos años se ha observado un incremento en el número de plantas de biogás en Europa. Dependiendo del tipo de material usado en la fermentación anaeróbica, el contenido en metano varía entre un 50 y un 75% (v/v) mientras que el contenido en dióxido de carbono también suele encontrarse entre un 50 y un 75% (v/v). Además de estos componentes, el biogás contiene nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, amoníaco e hidrógeno.

El biogás no tratado puede contener más de un 2% de  $\text{H}_2\text{S}$  mientras que, para su uso en motores de combustión, se necesita una concentración menor de 50 ppm y para su inserción en las redes de gas natural se necesita una concentración menor de 4 ppm. Incluso pequeñas cantidades de sulfuro de hidrógeno pueden causar corrosión en tuberías, compresores o tanques de biogás.

La generación de calor y energía eléctrica a partir de la combustión del biogás puede realizarse usando las siguientes tecnologías: combustión sin llama, oxi-combustión, combustión de biogás enriquecido en hidrógeno, combustión en turbinas de gas, combustión en motores HCCI (*Homogeneous Charge Compression Ignition*) y combustión remolino, a pesar de ciertos problemas como son el bajo poder calorífico del biogás ( $21.5 \text{ MJ/m}^3$ ) o el elevado coste de la instalación modernizada.

Para que todo el sulfuro de hidrógeno contenido en el biogás se oxide a  $\text{SO}_2$ , se necesita una temperatura de combustión entre 1000 K y 1473 K. Si esta temperatura es demasiado baja, la llama carece de radicales SH, HSS y H y el sulfuro de hidrógeno solo se oxidará parcialmente.

Estudios realizados por Jerzak y cols. [12] se basan en la influencia del contenido de  $\text{CO}_2$  en la oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_2$ . La relación  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  fue del 25; 35 y 45 %. También se varió el contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  según el ratio de equivalencia. Un menor ratio de equivalencia se traduciría en un mayor contenido de  $\text{H}_2\text{S}$  en la mezcla, variando su concentración entre 131 y 268 ppm. Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo de cuarzo en condiciones oxidantes a una temperatura de entre 1223 y 1423 K. Se ha demostrado tanto experimentalmente como numéricamente que la oxidación del sulfuro de hidrógeno se inhibe con el aumento de la concentración de dióxido de carbono en el biogás.

Como puede apreciarse en la Figura 2.2, un aumento de la concentración de  $\text{CO}_2$  en la corriente gaseosa inhibe la formación de  $\text{SO}_2$ , siendo mayor la aparición de  $\text{SO}_2$  en condiciones más oxidantes con mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{S}$  en la mezcla. Además, la Figura 3 muestra la formación de  $\text{SO}_2$  frente al tiempo de residencia, pudiéndose apreciar un aumento de la oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  con el aumento del tiempo de residencia.

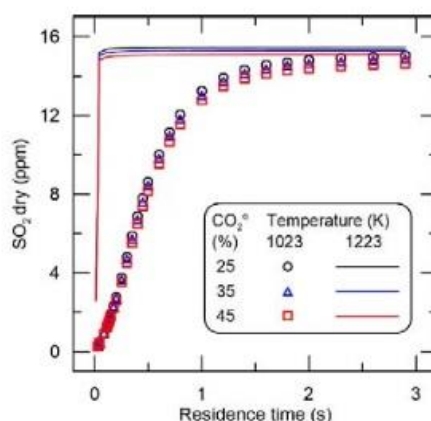
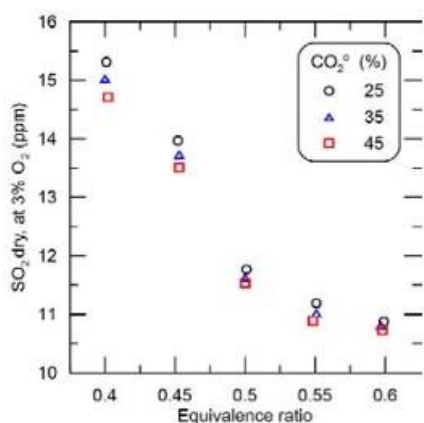


Figura 2.2 Contenido de  $\text{SO}_2$  en los productos. Figura 2.3 Concentración de  $\text{SO}_2$  vs t. residencia

### 3. Metodología experimental

El estudio experimental de la influencia del  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (metano) ha sido realizado en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas a presión atmosférica (fase homogénea). Esta instalación se encuentra descrita de forma más detallada en el Anexo A.

#### 3.1 Descripción del sistema experimental

Los experimentos de investigación llevados a cabo se han desarrollado en una instalación experimental como la esquematizada en la Figura 3.1. Esta instalación puede dividirse a su vez en tres partes principales que son el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de detección y análisis de gases.

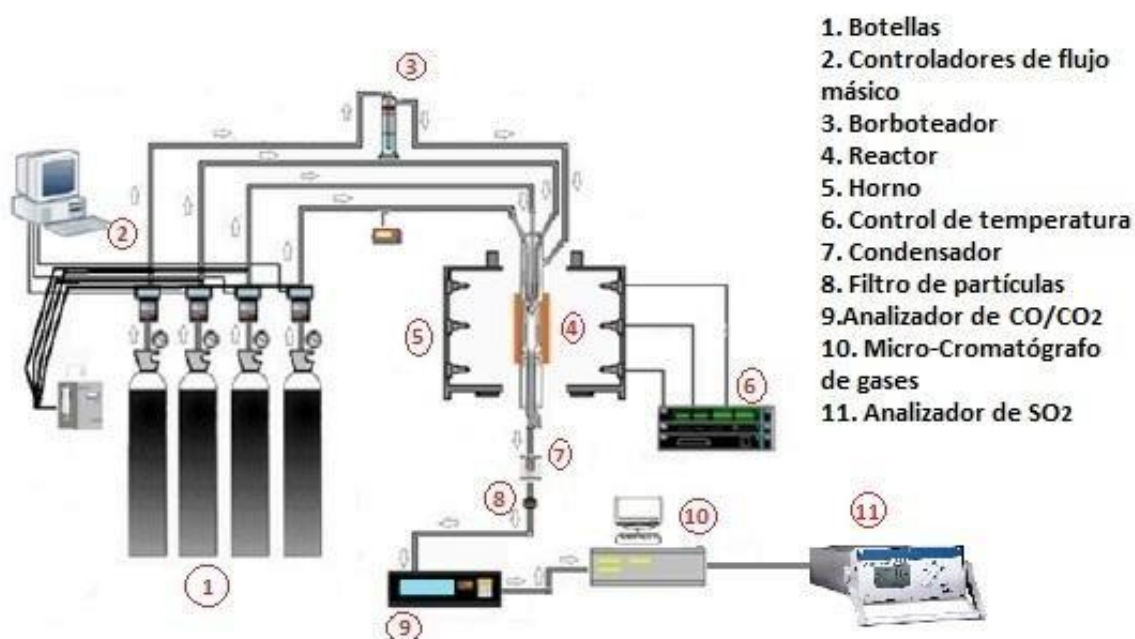
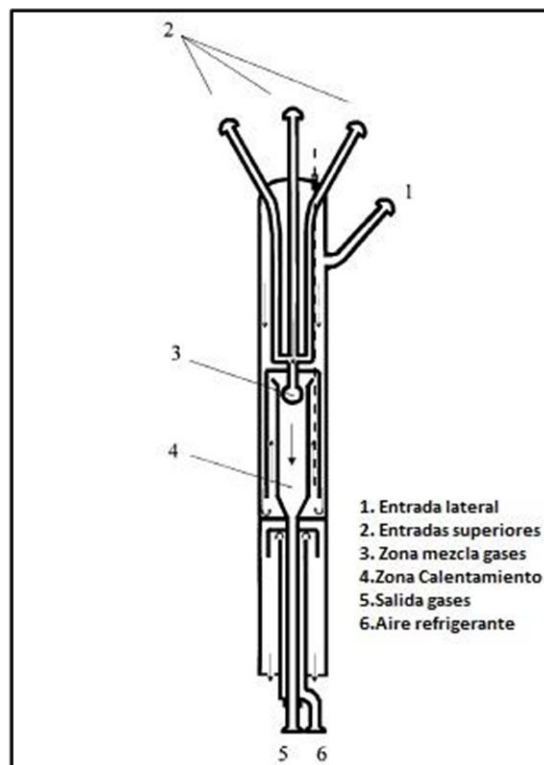


Figura 3.1 Esquema de la Instalación experimental.

**Sistema de alimentación de gases:** En este sistema se incluyen las botellas de gases a presión, los controladores de flujo másico, el medidor de caudal volumétrico (burbujímetro) y el borboteador. Los gases salen de las botellas presurizadas y se miden sus caudales, los cuales son controlados mediante controladores de flujo másico, usando un burbujímetro digital. Después de los controladores de flujo, los gases son direccionados hacia un panel de válvulas, tras el cual los gases se dirigen hacia el reactor, equipos de medición o hacia el exterior.

**Sistema de reacción:** Esta sección comprende los equipos necesarios para que la reacción se lleve a cabo. Incluye un reactor de flujo de cuarzo de cuatro entradas que opera en condiciones de flujo pistón y un horno eléctrico de tubo vertical abierto con tres zonas calefactoras independientes con su correspondiente sistema de control de temperatura.



*Figura 3.2 Reactor de flujo de cuarzo*

**Sistema de detección y análisis de gases:** Los gases de combustión que salen del reactor deben ser acondicionados antes de ser analizados para no ocasionar daños a los equipos ni interferir con los resultados. Por ello, tras producirse la reacción de oxidación y ser paralizada por el aire de refrigeración, los gases de salida pasan por un condensador y un filtro de partículas. Los análisis cualitativos y cuantitativos de los gases se realizan usando un micro-cromatógrafo de gases, un analizador en continuo con sensor infrarrojo (IR) de CO/CO<sub>2</sub> y un analizador en continuo de SO<sub>2</sub> con sensor ultravioleta (UV). Estos equipos se encuentran descritos detalladamente en el Anexo A.

## 3.2 Planteamiento de los experimentos

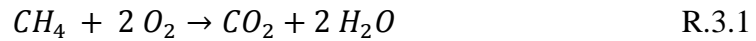
El objetivo del presente trabajo de fin de grado es el estudio de la influencia del H<sub>2</sub>S en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (metano) en diferentes condiciones. Se pretende hacer un análisis de la influencia de las principales variables de operación del proceso como son la temperatura y la estequiometría.

Los experimentos se llevan a cabo en un reactor de flujo pistón de cuarzo, a temperaturas comprendidas en un intervalo entre 400 y 1100°C, y para distintas estequiometrías, desde condiciones reductoras ( $\lambda=0,3$ ) hasta condiciones oxidantes ( $\lambda=2$ ).

El parámetro utilizado para describir la estequiometría y cuantificar la cantidad de oxígeno necesaria en cada experimento es la relación de exceso de oxígeno ( $\lambda$ ), es decir, el cociente entre la relación de oxígeno usado y el oxígeno estequiométrico (Ec.3.1). Cuando  $\lambda>1$ , los reactivos forman una mezcla oxidante o pobre en combustible, mientras que cuando  $\lambda<1$  los reactivos forman una mezcla reductora o rica en combustible.

$$\lambda = \frac{O_2 (real)}{O_2 (estequiométrico)} \quad \text{Ec.3.1}$$

La cantidad estequiométrica de oxígeno es la cantidad mínima necesaria para la combustión completa. El producto obtenido de la combustión del metano ( $CH_4$ ) es dióxido de carbono ( $CO_2$ ) y agua ( $H_2O$ ) (R.3.1). En el caso del  $H_2S$ , el producto de la combustión es dióxido de azufre ( $SO_2$ ) y agua ( $H_2O$ ) (R.3.2).



La estequiometría se puede definir, bien considerando todos los reactivos lo que en este trabajo se ha denominado  $\lambda_{total}$ , o bien considerando  $CH_4$  o  $H_2S$  individualmente (lo que en este trabajo se ha denominado  $\lambda_{CH_4}$  y  $\lambda_{H_2S}$  respectivamente). El parámetro  $\lambda_{total}$  queda definido para la oxidación del metano y del sulfuro de hidrógeno en la ecuación Ec.3.2. Cabe mencionar que el  $CH_4$  es la especie dominante en la combustión debido a su mayor concentración.

$$\lambda_{total} = \frac{[O_2]_{real}}{2[CH_4] + \frac{3}{2}[H_2S]} \quad \text{Ec.3.2}$$

De igual manera quedan definidos los parámetros  $\lambda_{CH_4}$  y  $\lambda_{H_2S}$  para la oxidación del metano y del sulfuro de hidrógeno respectivamente (Ec.3.3 y Ec.3.4).

$$\lambda_{CH_4} = \frac{[O_2]_{real}}{2[CH_4]} \quad \text{Ec.3.3}$$

$$\lambda_{H_2S} = \frac{[O_2]_{real}}{\frac{3}{2}[H_2S]} \quad \text{Ec.3.4}$$

Se han realizado 11 experimentos en total. En los tres primeros se estudia la oxidación del  $H_2S$  individualmente con una concentración inicial de 500 ppm. En los tres experimentos siguientes se estudia la oxidación del  $CH_4$  individualmente con una

concentración inicial de 1500 ppm. En los cinco últimos experimentos llevados a cabo se utiliza el CH<sub>4</sub> como combustible gaseoso con una concentración de 1500 ppm y una concentración de H<sub>2</sub>S de 300 ppm, siendo la relación [H<sub>2</sub>S]/[CH<sub>4</sub>] de un 20%. La concentración de O<sub>2</sub> varía según la estequiometría considerada. La concentración de N<sub>2</sub> también varía en cada caso, teniendo como objetivo la introducción del mismo caudal de 1000 mLN/min (0°C, 1 atm) en todos los experimentos.

Para que el proceso transcurra de forma adecuada se suministra vapor de agua (H<sub>2</sub>O), ya que a elevada temperatura se generan una gran cantidad de radicales y así se evita el posible efecto catalítico de recombinación de radicales en las paredes del reactor, denominado quenching. Esto se consigue saturando una fracción de la corriente de N<sub>2</sub> de vapor de agua al pasar por un borboteador a temperatura ambiente, siendo la concentración de H<sub>2</sub>O variable según el caudal de nitrógeno entrante (cálculos en Anexo A).

En el anexo B se explica el procedimiento general para realizar un experimento, incluyendo la preparación previa necesaria y la forma de extraer los resultados. La Tabla 3.1 recoge las condiciones iniciales detalladas de todos los experimentos realizados.

Tabla 3.1 Experimentos realizados. Se usa N<sub>2</sub> para cerrar el balance

Experimento	$\lambda_{\text{total}}$	$\lambda_{\text{CH}_4}$	$\lambda_{\text{H}_2\text{S}}$	[CH <sub>4</sub> ] ppm	[H <sub>2</sub> S] ppm	[O <sub>2</sub> ] ppm	[H <sub>2</sub> O] ppm
1	0.82	-	0.82	-	441	525	12062
2	0.80	-	0.80	-	419	525	-
3	2.10	-	2.10	-	460	1500	16438
4	0.28	0.28	-	1611	-	900	13136
5	0.97	0.97	-	1545	-	3000	13176
6	1.62	1.62	-	1847	-	6000	7749
7	0	0	0	1639	286	0	15104
8	0.24	0.26	2.27	1711	264	900	9616
9	0.63	0.71	5.53	1484	253	2100	18272
10	0.83	0.94	7.43	1602	269	3000	17778
11	1.53	1.70	15.10	1759	265	6000	8460

El tiempo de residencia ( $\tau$ ) en la zona de reacción se calcula aplicando la ecuación Ec.3.5.

$$\tau(s) = \frac{V_{sr}}{Q_T(P_{sr}, T_{sr})} \quad \text{Ec.3.5}$$

Donde:

V<sub>SR</sub> → Volumen del reactor = 11,89 cm<sup>3</sup>

P<sub>SR</sub> → Presión en el reactor = 1013,25 mbar

T → Temperatura del reactor en (K)

Q<sub>T</sub> → Caudal de alimentación al reactor (mL/min)



El tiempo de residencia para cada temperatura alcanzada por el horno durante los experimentos que se han llevado a cabo, teniendo en cuenta un caudal normal de 1000 mLN/min, se recoge en la Tabla 3.2.

*Tabla 3.2 Tiempos de residencia*

Temperatura (°C)	$\tau$ (s)	Temperatura (°C)	$\tau$ (s)
400	0,29	750	0,19
450	0,27	800	0,18
500	0,25	850	0,17
550	0,24	900	0,17
600	0,23	950	0,16
650	0,21	1000	0,15
700	0,20	1100	0,14

Se observa la influencia de la temperatura sobre el tiempo de residencia, habiendo una diferencia de 0,15 segundos entre los 400°C y los 1100°C.

## 4 Análisis de resultados

En este apartado se analizarán los resultados obtenidos en los 11 experimentos realizados (Tabla 3.1). Estos resultados estarán divididos en tres subapartados según el tipo de experimento: oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$ , oxidación de  $\text{CH}_4$  y oxidación de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$ . En cada subapartado se comentará la influencia del parámetro  $\lambda$  en la temperatura de comienzo y finalización de la reacción y el comportamiento del  $\text{H}_2$  como producto de la reacción. Además, en el subapartado de oxidación conjunta de  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{CH}_4$  se compararán los resultados con los obtenidos en los dos primeros subapartados. Las figuras se realizaron con el software Origin.

### 4.1 Oxidación de $\text{H}_2\text{S}$

#### 4.1.1 Experimentos 1, 2 y 3

Inicialmente, se llevaron a cabo tres experimentos para estudiar el comportamiento del  $\text{H}_2\text{S}$  en su oxidación en diferentes condiciones. La Figura 4.1 muestra los resultados de la oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  con  $\text{H}_2\text{O}$ . La concentración inicial del reactivo es de 441 ppm en atmósfera ligeramente reductora ( $\lambda = 0.82$ ). La figura 4.2 muestra los resultados de la oxidación simple de  $\text{H}_2\text{S}$  (sin  $\text{H}_2\text{O}$ ) en condiciones similares al experimento anterior ( $[\text{H}_2\text{S}] = 419$  ppm y  $\lambda = 0.8$ ). Finalmente, la Figura 4.3 revela los resultados de la oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  con  $\text{H}_2\text{O}$  en condiciones oxidantes ( $\lambda = 2.1$ ). La concentración inicial de  $\text{H}_2\text{S}$  es de 460 ppm.

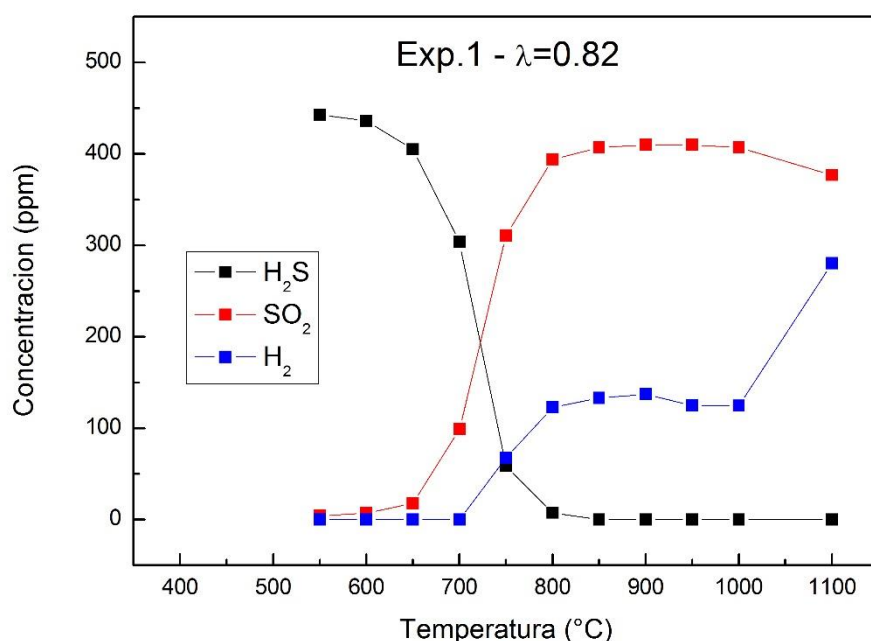


Figura 4.1: Experimento 1 (Tabla 3.1). Concentraciones de  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2$  en función de la temperatura con  $\lambda = 0.82$ .

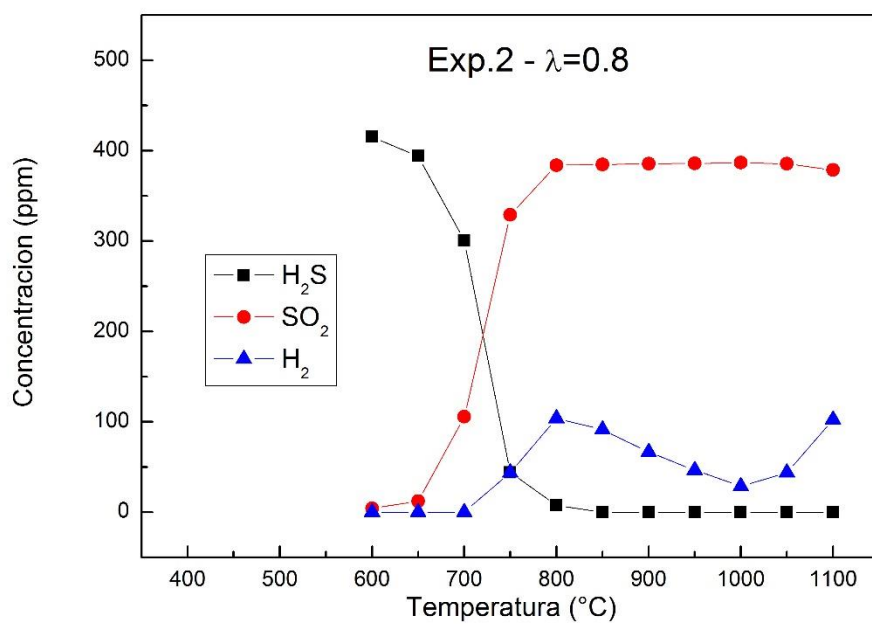


Figura 4.2: Experimento 2 (Tabla 3.1). Concentraciones de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 0.8$ .

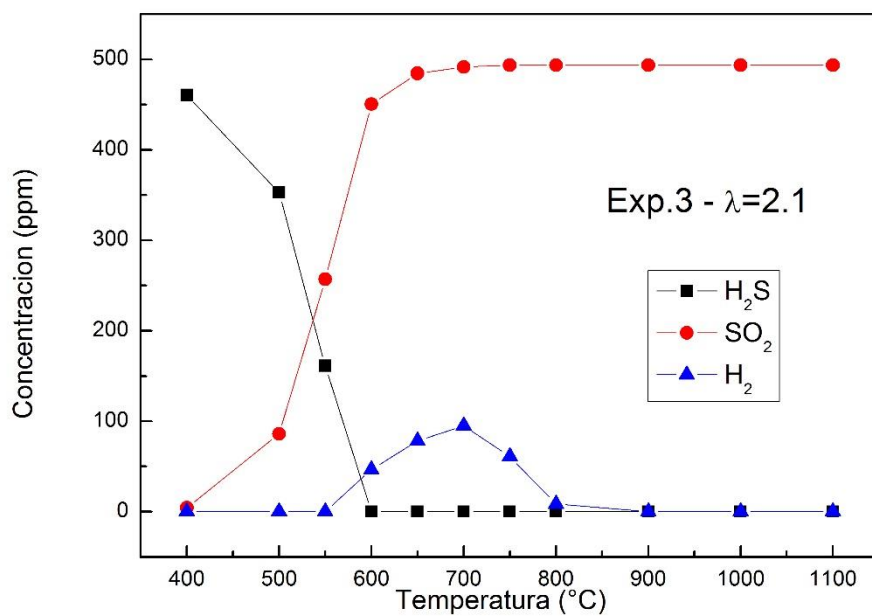


Figura 4.3: Experimento 3 (Tabla 3.1). Concentraciones de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, y H<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 2.1$ .

## Temperatura de inicio y finalización de la reacción

Se considera iniciada la reacción de oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  cuando aparecen concentraciones apreciables de  $\text{SO}_2$ . De esta manera, la temperatura de inicio de la reacción para distintos valores de  $\lambda$  varía. Para los dos primeros experimentos con  $\lambda = 0.80$ , la reacción comienza a unos  $600\text{ }^\circ\text{C}$  mientras que para el tercer experimento con  $\lambda = 2.10$ , la reacción de oxidación ya se ha iniciado a unos  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Además de esto, una mayor concentración de oxígeno hace que el  $\text{H}_2\text{S}$  se consuma totalmente a menor temperatura. En condiciones reductoras (experimentos 1 y 2), el  $\text{H}_2\text{S}$  se consume totalmente entorno a los  $850\text{ }^\circ\text{C}$  mientras que en atmósfera oxidante (experimento 3) prácticamente todo el  $\text{H}_2\text{S}$  se ha consumido a una temperatura de  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . Mientras que en condiciones reductoras no se convierte todo el  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{SO}_2$ , en condiciones oxidantes sí se oxida todo el  $\text{H}_2\text{S}$  para formar  $\text{SO}_2$ . Esto podría explicarse por la aparición de azufre sólido (S) o azufre elemental en estado gas ( $\text{S}_2$ ) en condiciones de déficit de oxígeno.

## Comportamiento del $\text{H}_2$

Nuevamente existen diferencias para distintos valores de  $\lambda$ . Empezando por la aparición de  $\text{H}_2$ , esta ocurre a unos  $750\text{ }^\circ\text{C}$  en atmósfera reductora mientras que en atmósfera oxidante ocurre entorno a los  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Dentro de los dos primeros experimentos, el comportamiento del  $\text{H}_2$  es distinto, pudiendo achacar este hecho a la presencia o ausencia de  $\text{H}_2\text{O}$  en la reacción. Aunque la temperatura de aparición no varía, sí lo hace la concentración final del gas a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  siendo de  $280\text{ ppm}$  en el experimento con  $\text{H}_2\text{O}$  y de  $103\text{ ppm}$  en el experimento sin  $\text{H}_2\text{O}$ . En condiciones oxidantes, el  $\text{H}_2$  desaparece a los  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , alcanzando un máximo de concentración de  $95\text{ ppm}$  a los  $700\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 4.2 Oxidación de $\text{CH}_4$

### 4.2.1 Experimentos 4, 5 y 6

Seguidamente, se realizaron tres experimentos para estudiar el comportamiento del  $\text{CH}_4$  en su oxidación en diferentes condiciones. Estos experimentos fueron todos realizados introduciendo  $\text{H}_2\text{O}$ . La Figura 4.4 muestra los resultados de la oxidación de  $\text{CH}_4$ . La concentración inicial de este gas es de  $1611\text{ ppm}$  en condiciones reductoras ( $\lambda = 0.28$ ). La figura 4.5 muestra los resultados de la oxidación de  $\text{CH}_4$  en condiciones estequiométricas ( $\lambda = 0.97$ ) con una concentración inicial del reactivo de  $1545\text{ ppm}$ . Finalmente, la Figura 4.6 revela los resultados de la oxidación de  $\text{CH}_4$  en condiciones oxidantes ( $\lambda = 1.62$ ) donde la concentración inicial de  $\text{CH}_4$  es de  $1847\text{ ppm}$ .

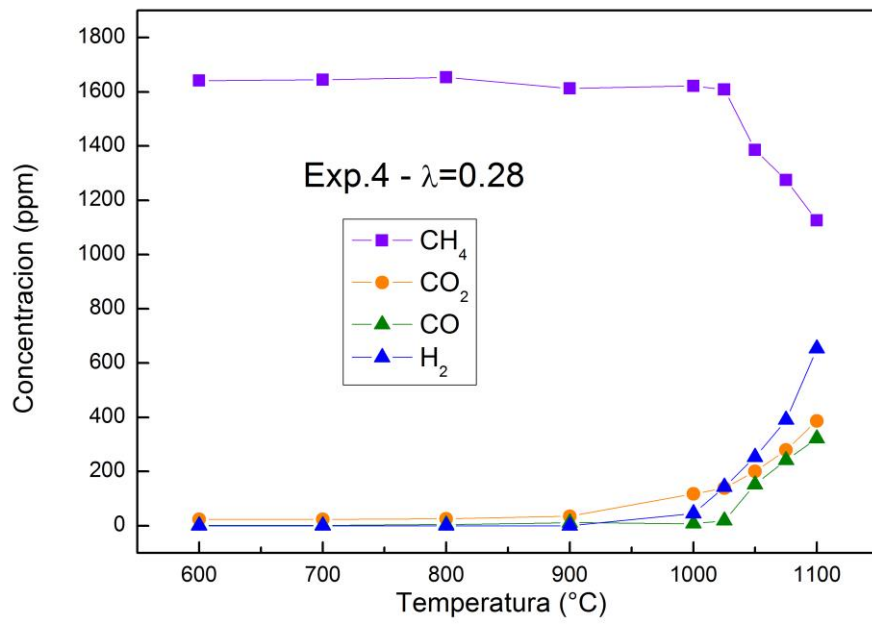


Figura 4.4: Experimento 4 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 0.28$ .

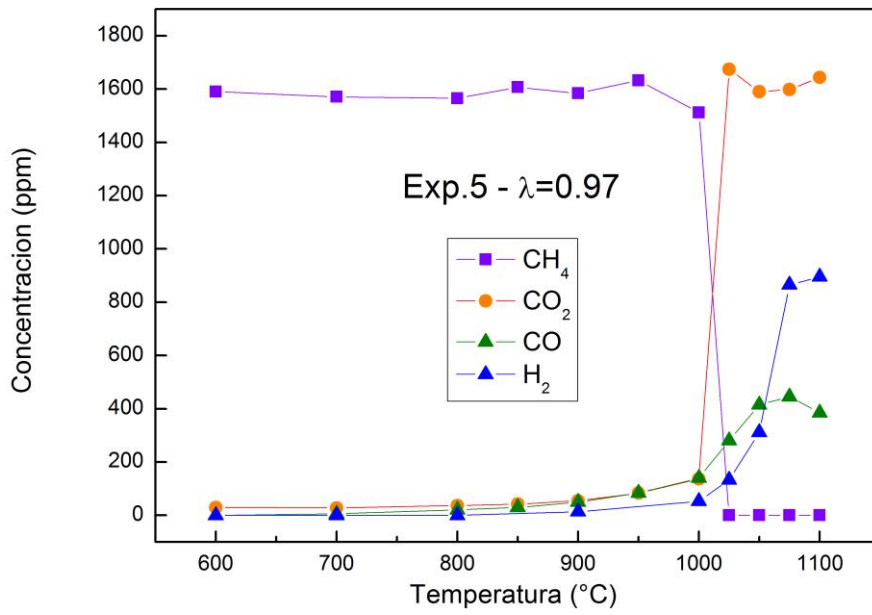


Figura 4.5: Experimento 5 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 0.97$ .

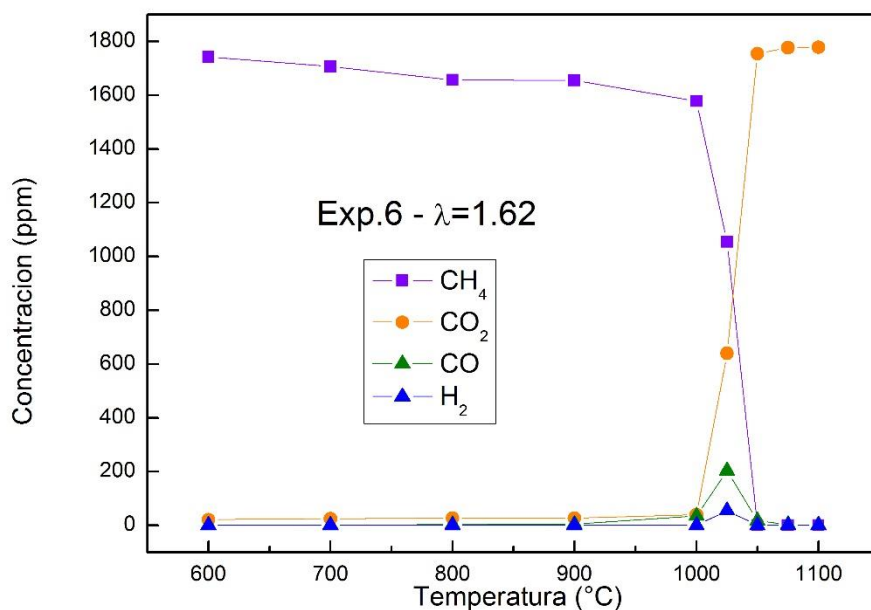


Figura 4.6: Experimento 6 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO y H<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 1.62$ .

### Temperatura de inicio y finalización de la reacción

De forma similar a los experimentos de oxidación de H<sub>2</sub>S, se considerará iniciada la reacción con la aparición de concentraciones apreciables de CO<sub>2</sub>/CO. En este caso, la variación del parámetro  $\lambda$  no influye significativamente en la temperatura de inicio de la reacción, siendo en los tres experimentos de 1025 °C. En cambio, la temperatura a la que la oxidación finaliza sí muestra variaciones dependiendo de la concentración de oxígeno. En el experimento 5 (condiciones estequiométricas), todo el CH<sub>4</sub> se consume a 1025 °C, siendo la misma temperatura a la que el gas comienza a reaccionar. En el experimento 6 (condiciones oxidantes) la totalidad del CH<sub>4</sub> se consume entorno a 1050 °C, variando ligeramente respecto al experimento 4. En el experimento 4 (condiciones reductoras), sin embargo, a la temperatura máxima alcanzable por el horno (1100 °C) no se llega a oxidar totalmente el CH<sub>4</sub>, siendo posible la oxidación completa a mayores temperaturas.

### Comportamiento del H<sub>2</sub>

En atmósfera reductora, cuando el CH<sub>4</sub> comienza a reaccionar, la concentración de H<sub>2</sub> empieza a aumentar y sigue esa tendencia hasta el final del experimento, llegando a una concentración de 653 ppm a 1100 °C. En condiciones estequiométricas, de forma similar, al comienzo de la oxidación del CH<sub>4</sub> aparecen las primeras concentraciones de H<sub>2</sub> para seguir aumentando hasta 900 ppm aproximadamente. Por el contrario, apenas se genera H<sub>2</sub> en una atmósfera rica en oxígeno, apareciendo una pequeña concentración de 55 ppm a 1025 °C para desaparecer completamente a 1050 °C.

## 4.3 Oxidación de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S

Finalmente, se realizaron 5 experimentos con el fin de analizar la interacción entre CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S durante su oxidación. Todos los experimentos fueron realizados introduciendo H<sub>2</sub>O. Se intentó mantener una relación entre la concentración de H<sub>2</sub>S y CH<sub>4</sub> del 20%. Cada figura presentada se divide en dos: una tabla superior que presenta las concentraciones de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> y CO y una tabla inferior donde se muestran las concentraciones de H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>. Para una mayor claridad, se muestran tres factores  $\lambda$  referidos a las reacciones individuales de oxidación del CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S y a la reacción conjunta. Los resultados obtenidos se analizarán individualmente y se compararán con los resultados experimentales anteriores.

### 4.3.1 Experimento 7

La Figura 4.7 muestra los resultados de la oxidación de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S del experimento 7, siendo sus concentraciones iniciales de 1639 ppm y 286 ppm respectivamente. Este experimento se realizó con total ausencia de oxígeno. Debido a esto, los tres parámetros  $\lambda$  descritos hasta el momento tienen valor 0.

#### **Temperatura de inicio y finalización de las reacciones**

Como en los casos anteriores, se considera iniciada la reacción cuando aparecen concentraciones apreciables de productos que, en estos experimentos, serán CO<sub>2</sub>, CO y SO<sub>2</sub>. Debido a la ausencia de oxígeno, las reacciones de oxidación de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S no llegan a producirse. Entorno a los 1000 °C pueden apreciarse ligeras perturbaciones en las concentraciones de los gases reactivos y la aparición de pequeñas concentraciones de productos.

#### **Comportamiento del H<sub>2</sub>**

La cantidad de H<sub>2</sub> que se forma a altas temperaturas también se ve disminuida respecto a otros experimentos. Aparecen pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> en torno a los 1000 °C y a 1100 °C la concentración del gas es de 264 ppm.

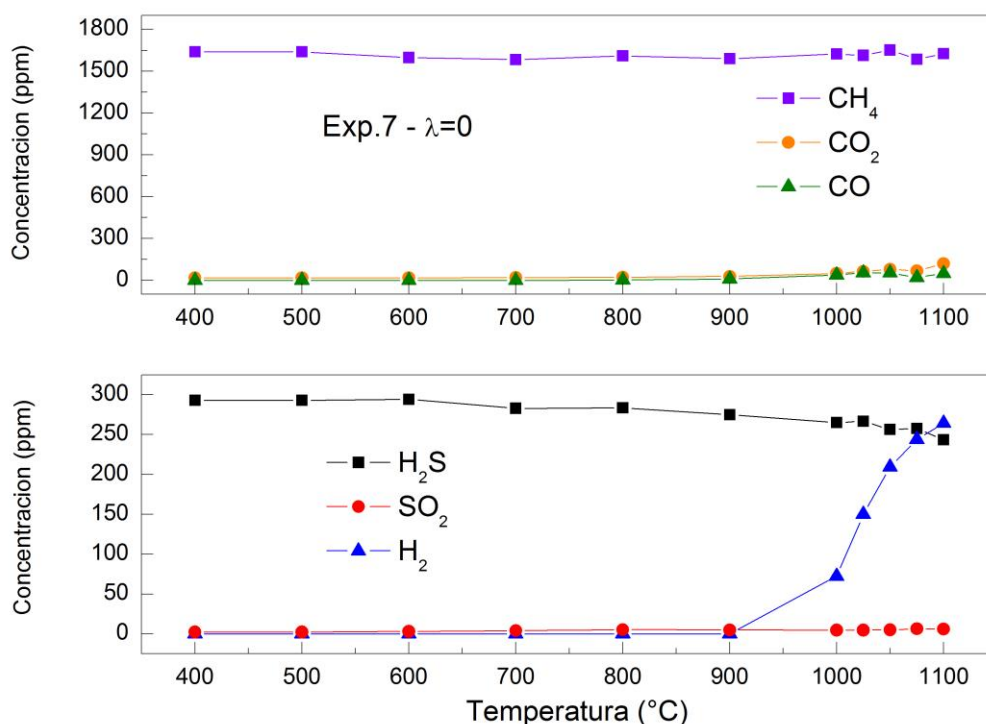


Figura 4.7: Experimento 7 (Tabla 3.1). Concentraciones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2$  en función de la temperatura con  $\lambda = 0$ ,  $\lambda_{\text{CH}_4} = 0$  y  $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 0$ .

### 4.3.2 Experimento 8

La Figura 4.8 muestra los resultados de la oxidación de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  del experimento 8, siendo sus concentraciones iniciales de 1711 ppm y 264 ppm respectivamente. Como se ha mencionado, se distinguen tres parámetros  $\lambda$ :  $\lambda = 0,24$ ,  $\lambda_{\text{CH}_4} = 0,26$  y  $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 2,27$ .

#### Temperatura de inicio y finalización de las reacciones

La oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  comienza a unos 500 °C y finaliza en torno a los 800 °C cuando todo el  $\text{H}_2\text{S}$  se consume. En el caso del  $\text{CH}_4$ , la temperatura de inicio de la reacción no resulta clara, apreciándose pequeñas perturbaciones en la concentración de reactivo alcanzados los 1000 °C. Como se muestra en la Figura 4.8, apenas un pequeño porcentaje del  $\text{CH}_4$  introducido llega a oxidarse en atmósfera reductora. Aunque la atmósfera es reductora para el  $\text{CH}_4$  y también de manera global, para el  $\text{H}_2\text{S}$  resulta oxidante. Si se analizan las diferencias entre estos resultados y los obtenidos en el experimento 3 con  $\lambda = 2,1$ , puede verse que la temperatura a la que el  $\text{H}_2\text{S}$  comienza a oxidarse es la misma mientras que la temperatura a la que el gas se oxida totalmente en este experimento se encuentra 150 °C por encima. Comparando las temperaturas actuales de oxidación del  $\text{CH}_4$  con las temperaturas mostradas en el experimento 4 ( $\lambda = 0,28$ ), la temperatura a la que comienza la reacción apenas varía, encontrándose mayores diferencias en la cantidad de productos generados. Como puede verse, el  $\text{CH}_4$  apenas se oxida incluso a elevadas temperaturas. En el experimento 4 ( $\lambda = 0,28$ ), alrededor del 30 % del  $\text{CH}_4$  se oxida a una



temperatura de 1100 °C. Puede concluirse entonces que la presencia de H<sub>2</sub>S inhibe la oxidación del CH<sub>4</sub> en condiciones reductoras.

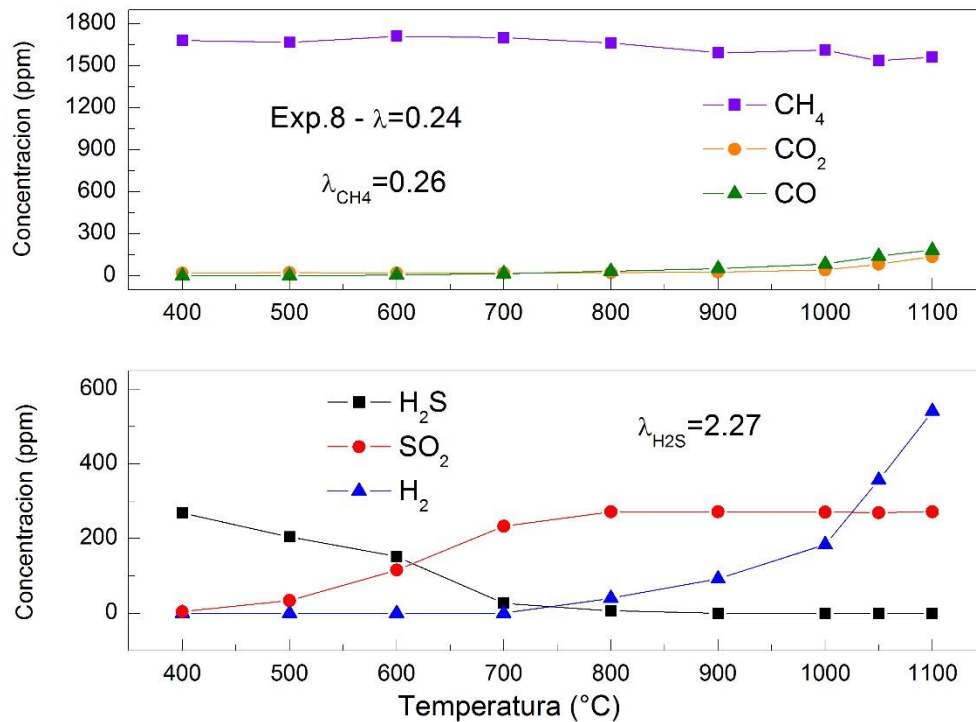


Figura 4.8: Experimento 8 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 0.24$ ,  $\lambda_{CH_4} = 0.26$  y  $\lambda_{H_2S} = 2.27$ .

### Comportamiento del H<sub>2</sub>

Pequeñas cantidades de H<sub>2</sub> aparecen a 800 °C, incrementándose hasta una concentración de 542 ppm a 1100 °C. En comparación con el experimento anterior, el H<sub>2</sub> aparece a menor temperatura y en mayor concentración. Cabe destacar que la concentración de H<sub>2</sub> al final del experimento 4 (653 ppm) es mayor que la actual a 1100 °C, siendo mayor la cantidad de CH<sub>4</sub> oxidado en el primer caso.

### 4.3.3 Experimento 9

La Figura 4.9 muestra los resultados de la oxidación de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S del experimento 9, siendo sus concentraciones iniciales de 1484 ppm y 253 ppm respectivamente. Como se ha mencionado, se distinguen tres parámetros  $\lambda$ :  $\lambda = 0.63$ ,  $\lambda_{CH_4} = 0.71$  y  $\lambda_{H_2S} = 5.53$ .

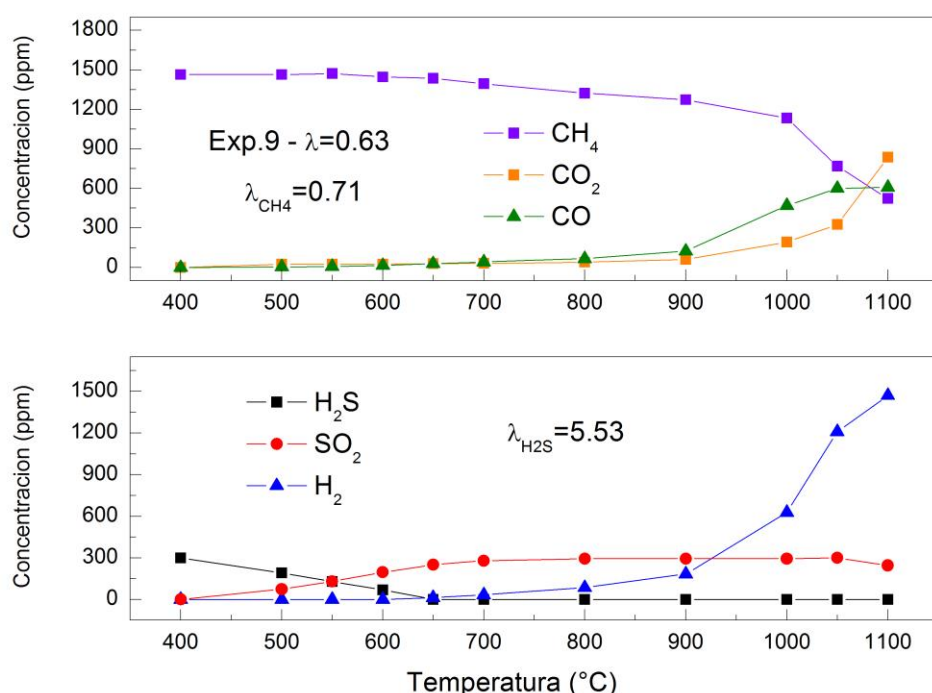


Figura 4.9: Experimento 9 (Tabla 3.1). Concentraciones de  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  y  $H_2$  en función de la temperatura con  $\lambda = 0.63$ ,  $\lambda_{CH_4} = 0.71$  y  $\lambda_{H_2S} = 5.53$ .

### Temperatura de inicio y finalización de las reacciones

Nuevamente, la oxidación del  $H_2S$  sigue los patrones vistos hasta la fecha en atmósferas propias oxidantes. La temperatura de inicio de la reacción es 500 °C mientras que la temperatura a la que la práctica totalidad del  $H_2S$  se convierte a  $SO_2$  es de 700 °C. En cuanto a la reacción perteneciente al  $CH_4$ , la temperatura a la que dicho gas comienza a oxidarse es 800 °C. A 1100 °C, el porcentaje de  $CH_4$  oxidado es mayor que en el experimento 8 (condiciones más reductoras) pero, de igual manera, la oxidación no se lleva a cabo totalmente. Puede decirse entonces que la presencia de  $H_2S$  inhibe la oxidación del  $CH_4$  en condiciones ligeramente reductoras. Sin embargo, debido a la mayor concentración de oxígeno, este efecto se ve disminuido en comparación con el experimento anterior. Comparando estos datos con el experimento 5 realizado en una atmósfera similar, vemos que la concentración de  $CH_4$  disminuye paulatinamente conforme aumenta la temperatura y podría oxidarse completamente a una temperatura superior a 1100 °C.

### Comportamiento del $H_2$

En este experimento, la cantidad de  $H_2$  producida a elevadas temperaturas es aún mayor que en los anteriores. A 1100 °C aparece la mayor concentración de  $H_2$  del experimento, siendo esta de 1471 ppm. El  $H_2$  comienza a aparecer en pequeñas concentraciones a 650 °C para alcanzar su mayor concentración en plena oxidación del  $CH_4$  al final del experimento.

#### 4.3.4 Experimento 10

La Figura 4.10 muestra los resultados de la oxidación de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  del experimento 10, siendo sus concentraciones iniciales de 1602 ppm y 269 ppm respectivamente. Como se ha mencionado, se distinguen tres parámetros  $\lambda$ :  $\lambda = 0.83$ ,  $\lambda_{\text{CH}_4} = 0.94$  y  $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 7.43$

##### Temperatura de inicio y finalización de las reacciones

La oxidación del  $\text{H}_2\text{S}$  ocurre de forma similar a los anteriores experimentos, difiriendo en la temperatura de oxidación total del  $\text{H}_2\text{S}$ . La reacción comienza entorno a los 500 °C para acabar cerca de los 600 °C. La oxidación del  $\text{CH}_4$  comienza a una temperatura de 1000 °C para finalizar a 1100 °C. Comparando estos datos con el experimento 5 con una atmósfera similar, vemos que la temperatura de oxidación total del  $\text{CH}_4$  en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  en condiciones estequiométricas se ve incrementada. Al igual que en atmósferas reductoras, el  $\text{H}_2\text{S}$  inhibe la reacción de oxidación del  $\text{CH}_4$ , siendo su influencia en este experimento menor que en los anteriores. Mientras el  $\text{CH}_4$  de manera individual se oxida totalmente a 1025 °C, en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  logra oxidarse completamente 75 °C por encima. Las temperaturas de inicio de oxidación sí coinciden (1000 °C). Puede concluirse con estos resultados que la conversión del  $\text{CH}_4$  se incrementa conforme aumenta la concentración de oxígeno en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ .

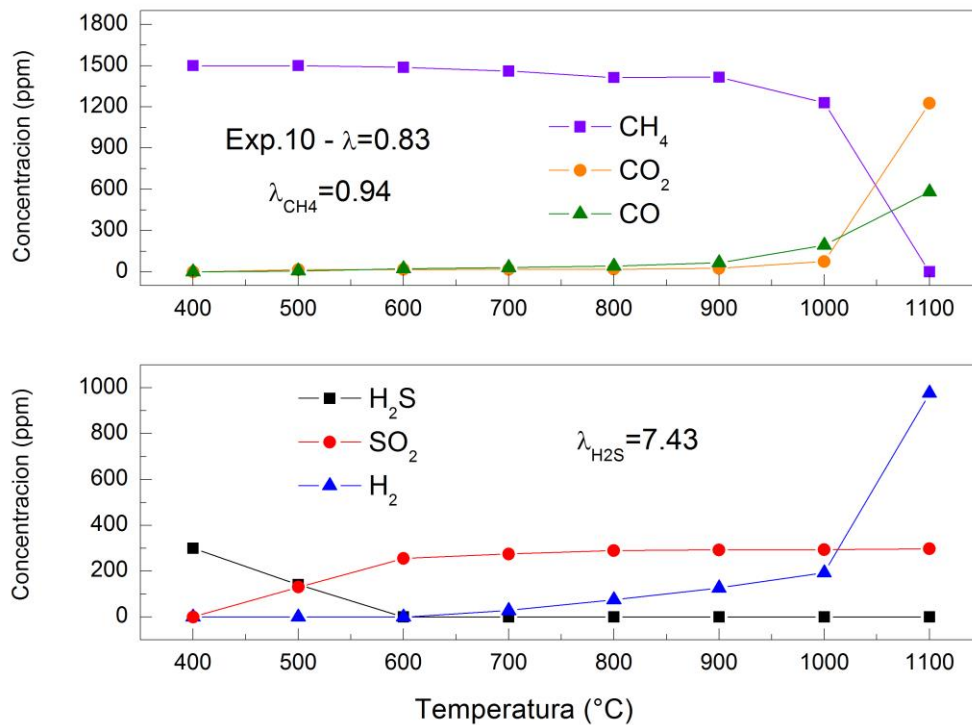


Figura 4.10: Experimento 10 (Tabla 3.1). Concentraciones de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$  y  $\text{H}_2$  en función de la temperatura con  $\lambda = 0.83$ ,  $\lambda_{\text{CH}_4} = 0.94$  y  $\lambda_{\text{H}_2\text{S}} = 7.43$ .

## Comportamiento del H<sub>2</sub>

Como ocurría en el experimento anterior, una gran cantidad de H<sub>2</sub> se genera comparado con otros experimentos. A 1100 °C la concentración de este gas es de 977 ppm. El H<sub>2</sub> comienza a aparecer en pequeñas concentraciones a 700 °C, llegando a su concentración máxima en la finalización del proceso de oxidación del CH<sub>4</sub>. Las concentraciones de H<sub>2</sub> obtenidas en este experimento y las concentraciones obtenidas en el experimento 5 son muy similares.

### 4.3.5 Experimento 11

La Figura 4.11 revela los resultados de la oxidación de CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S del experimento 11, siendo sus concentraciones iniciales de 1759 ppm y 265 ppm respectivamente. Como se ha mencionado, se distinguen tres parámetros  $\lambda$ :  $\lambda = 1.53$ ,  $\lambda_{CH_4} = 1.7$  y  $\lambda_{H_2S} = 15.1$

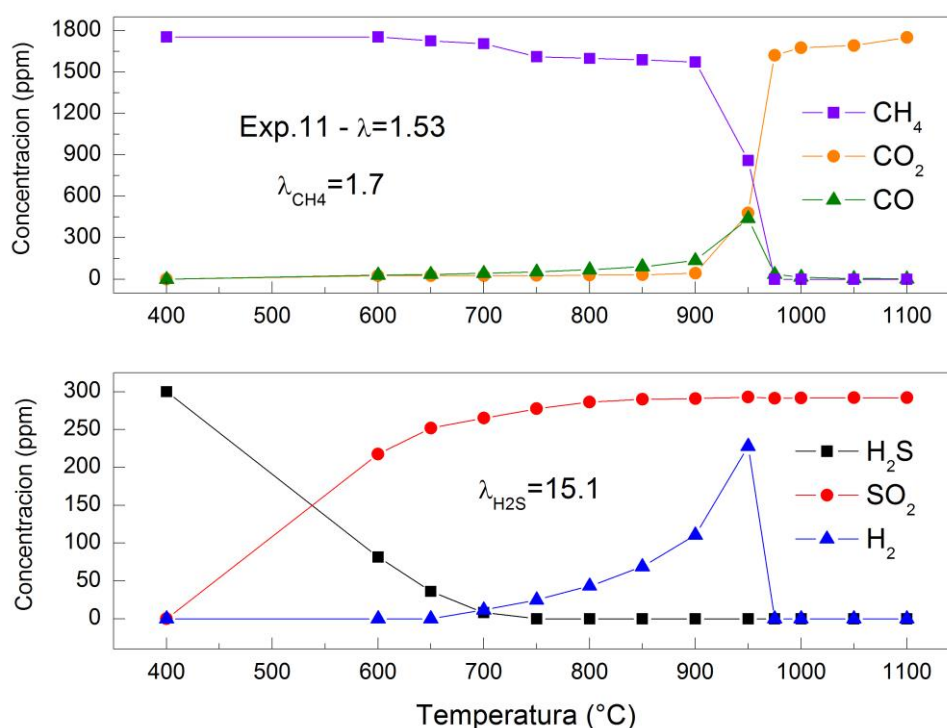


Figura 4.11: Experimento 11 (Tabla 3.1). Concentraciones de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub> en función de la temperatura con  $\lambda = 1.53$ ,  $\lambda_{CH_4} = 1.7$  y  $\lambda_{H_2S} = 15.1$ .

## Temperatura de inicio y finalización de las reacciones

La oxidación del H<sub>2</sub>S comienza entre los 400 y los 600 °C y finaliza alcanzados los 800 °C. En el caso de la oxidación del CH<sub>4</sub>, vemos que comienza a algo más de 900 °C y finaliza entorno a los 975 °C. Comparando la oxidación del H<sub>2</sub>S del experimento 3 con la oxidación de este experimento, puede verse que el H<sub>2</sub>S comienza a oxidarse a la misma temperatura aproximadamente, pero se consume totalmente a mayor temperatura en presencia de CH<sub>4</sub>. Por su parte, comparando estos resultados con los obtenidos en el

experimento 6 con una atmósfera similar, el  $\text{CH}_4$  comienza a oxidarse y se consume totalmente a menores temperaturas en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ . Con los resultados obtenidos en este experimento en condiciones oxidantes puede decirse que, al contrario que ocurría en condiciones reductoras y estequiométricas, la presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  promueve la oxidación del  $\text{CH}_4$ .

### **Comportamiento del $\text{H}_2$**

La formación de  $\text{H}_2$  es máxima a  $950\text{ }^\circ\text{C}$ , con una concentración de 228 ppm. Como ocurre con el  $\text{CO}$ , se origina con la oxidación del  $\text{CH}_4$  para desaparecer a  $975\text{ }^\circ\text{C}$ . Comparando este comportamiento del  $\text{H}_2$  con los analizados en los experimentos 3 y 6, se puede concluir que el  $\text{H}_2$  se manifiesta como en la oxidación individual del  $\text{CH}_4$  (experimento 6), siendo su formación mayor en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$ .

## 5 Conclusiones

Como resultado del estudio experimental realizado en este trabajo de fin de grado sobre la influencia del  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (metano) se puede concluir lo siguiente:

La oxidación de  $\text{H}_2\text{S}$  presenta tendencias similares en los experimentos con y sin agua, descartando reacciones de terminación en las paredes del reactor.

La conversión de  $\text{H}_2\text{S}$  empieza a menores temperaturas en una atmósfera rica en oxígeno que en condiciones reductoras, con un mayor grado de conversión a  $\text{SO}_2$  en condiciones oxidantes.

La oxidación de  $\text{CH}_4$  comienza a la misma temperatura ( $1025\text{ }^\circ\text{C}$ ) independientemente de la estequiometría, con un mayor grado de conversión conforme mayor es la presencia de  $\text{O}_2$ .

La presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso de oxidación de  $\text{CH}_4$  tanto en condiciones reductoras como estequiométricas inhibe la oxidación del hidrocarburo. El porcentaje de conversión del  $\text{CH}_4$  se incrementa conforme aumenta la concentración de oxígeno. Esto ocurre de manera contraria en los experimentos llevados a cabo por Glarborg y cols. [8] en un reactor de flujo laminar a 50 bar en condiciones reductoras y estequiométricas ( $\lambda = 0.04$  y  $\lambda = 0.9$  respectivamente) donde el  $\text{H}_2\text{S}$  promueve la oxidación del  $\text{CH}_4$  en comparación con las simulaciones que realizaron de oxidación del  $\text{CH}_4$  sin  $\text{H}_2\text{S}$ .

La presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso de oxidación de  $\text{CH}_4$  en condiciones oxidantes favorece la oxidación del  $\text{CH}_4$ , habiéndose consumido totalmente a temperaturas en las que en otras condiciones comenzaría a oxidarse. Este hecho se vio también en los experimentos realizados por Glarborg y cols. [8] en una máquina de compresión entre 30 y 80 bar en condiciones oxidantes ( $\lambda = 2$ ).

El comportamiento del  $\text{H}_2\text{S}$  durante su oxidación junto a  $\text{CH}_4$  en condiciones globales reductoras es similar, oxidándose a menores temperaturas conforme la concentración de oxígeno aumenta.

La conversión total del  $\text{H}_2\text{S}$  en presencia de  $\text{CH}_4$  en condiciones globales oxidantes ocurre a mayores temperaturas comparado con las temperaturas registradas en condiciones estequiométricas y poco reductoras.

La generación de  $\text{H}_2$  es máxima en la oxidación conjunta de  $\text{CH}_4$  y  $\text{H}_2\text{S}$  en condiciones levemente reductoras ( $\lambda = 0.7$ ) y elevada en condiciones estequiométricas. En abundancia de oxígeno, sin embargo, el  $\text{H}_2$  aparece durante la oxidación de  $\text{CH}_4$  pero desaparece una vez oxidado el hidrocarburo.

Estos resultados pueden ser de utilidad cuando se usa gas ácido como combustible, ayudando a la elección de las condiciones óptimas de oxidación del gas ácido en aplicaciones industriales.

## 6 Bibliografía

- [1] So Á, Valdez B, Schorr M, Carrillo M, Ramos R, Curiel M. *Materiales y corrosión en la Industria de gas natural*. En Valdez B, & Schorr M (Eds.). *Corrosión y preservación de la infraestructura industrial*. Barcelona, España: OmniaScience; 2013. pp. 87-102.
- [2] Bongartz D., Ghoniem A.F. *Chemical kinetics mechanism for oxy-fuel combustion of mixtures of hydrogen sulfide and methane*. Combustion and flame, 2015, 162, 544-553.
- [3] Erdmann E., Ruiz L.A., Martínez J., Gutierrez J.P., Tarifa E. *Endulzamiento del gas natural con aminas. Simulación del proceso y análisis de sensibilidad paramétrico*. Avances en Ciencias e Ingeniería, 2012, 3, 389-101.
- [4] US Department of Energy, Report of Basic Research Needs for Clean and Efficient Combustion of 21<sup>st</sup> Century Transportation Fuels, 2006.
- [5] Zhou C., Sendt K., Haynes B.S. *Experimental and kinetic modelling study of H<sub>2</sub>S oxidation*. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34, 625-632.
- [6] Ortellado G.D., Gertiser A.A. *Proceso de azufre líquido (Proceso Claus)*. Procesos Fundamentales Fisicoquímicos y Microbiológicos. Universidad Tecnológica Nacional – U.T.N. Buenos Aires, 2009.
- [7] Gersen S., Mokhov A.V., Darneveil J.H., Levinsky H.B., Glarborg P. *Ignition-promoting effect of NO<sub>2</sub> on methane, ethane and methane/ethane mixtures in a rapid compression machine*. Proceedings of the Combustion Institute, 2011, 33, 433-440.
- [8] Gersen S., Vincent Martijn van Essen, Darneveil H., Hashemi H., C. L.Rasmussen, Christensen J.M., Glarborg P., Levinsky H.B. *Experimental investigation of the effect of H<sub>2</sub>S addition to methane on the ignition and oxidation at high pressures*. Energy & Fuels, 2017, 31, 2175-2182.
- [9] H. Li, S. Li, Q. Ren, W. Li, M. Xu, J. Z. Liu, Q. Lu. *Experimental results for oxy-fuel combustion with high oxygen concentration in a 1MWth pilot-scale circulating fluidized bed*. Energy Procedia, 2014, 63, 362-371.
- [10] US Department of Energy, Report of carbon dioxide enhanced oil recovery: untapped domestic energy supply and long term carbon storage solution, 2010.
- [11] Bongartz D., Shanbhogue S.J., Ghoniem A.F. *Formation and control of sulfur oxides in sour gas oxy-combustion: Prediction using a reactor network model*. Energy & Fuels, 2015, 29, 7670-7680.
- [12] Jerzak W., Kuznia M., Szajding A. *Experimental studies and the chemical kinetics modelling of oxidation of hydrogen sulfide contained in biogas*. Procedia Engineering, 2016, 157, 222-229.



## Anexo A. Metodología experimental

El estudio experimental de la influencia del  $H_2S$  en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos (metano) ha sido realizado en el laboratorio de Reacciones de Combustión del Grupo de Procesos Termoquímicos (GPT) del Instituto de Investigación en Ingeniería de Aragón (I3A). Los experimentos se han llevado a cabo en una instalación que permite el estudio de reacciones en fase gas a presión atmosférica (fase homogénea).

### A.1 Instalación experimental

Los experimentos de investigación llevados a cabo se han desarrollado en una instalación experimental como la esquematizada en la Figura A.1. Esta instalación puede dividirse a su vez en tres partes principales que son el sistema de alimentación, el sistema de reacción y el sistema de detección y análisis de gases.

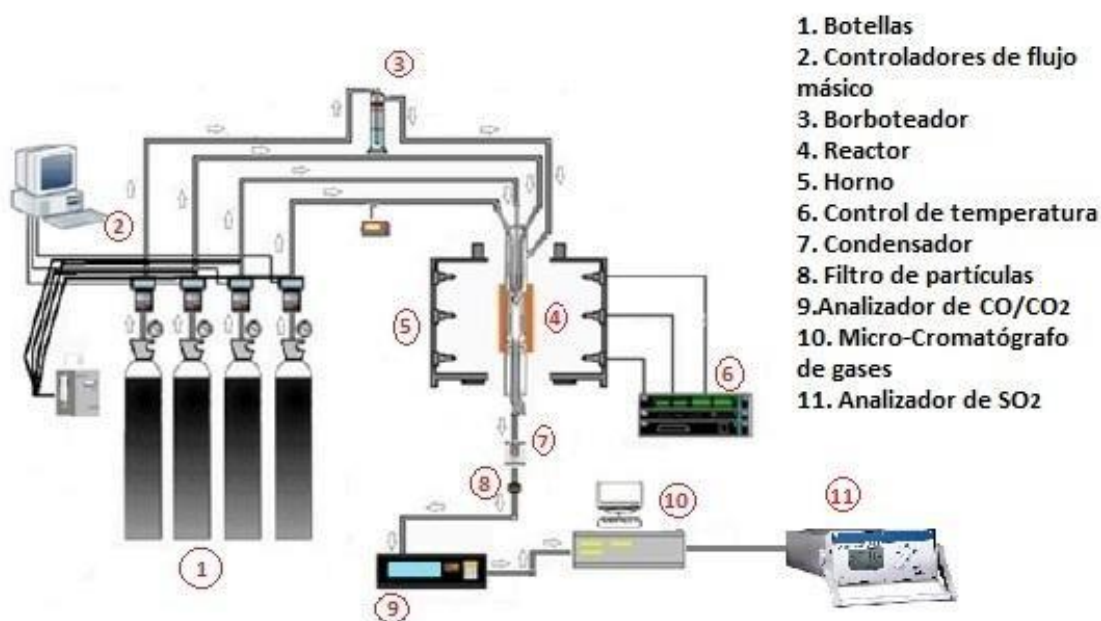


Figura A.1 Esquema de la Instalación experimental.

### A.2 Sistema de alimentación

El sistema de alimentación consta de los equipos, los elementos y los accesorios necesarios para controlar el flujo de gases reactivos adecuado en cada experimento.

Los componentes básicos del sistema de alimentación de gases son los propios gases de entrada, los controladores de flujo másico, el medidor de caudal volumétrico (burbujímetro), el borbotador y las conducciones necesarias para su correcta unión.



## A.2.1 Gases

Los gases empleados en la realización de los experimentos de los que consta este TFG son H<sub>2</sub>S, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, además de un gas patrón con cierto contenido en CO y CO<sub>2</sub> para la calibración del correspondiente analizador en continuo y de un gas patrón de SO<sub>2</sub> para la calibración del analizador en continuo de dióxido de azufre. Todos estos gases se encuentran almacenados en el laboratorio en botellas a presión.

Cada botella tiene un manorreductor con dos llaves reguladoras y con sus correspondientes indicadores de presión:

- Manómetro de alta, que muestra la presión del gas en el interior de la botella
- Manómetro de baja, que indica la presión de la línea desde la salida de la botella hasta el controlador de flujo másico.

El regulador de presión de alta controla la presión del gas a la salida de la botella, mientras que el regulador de baja reduce la presión de la línea a un valor establecido, en nuestro caso 4 bares aproximadamente.

Los gases empleados en los distintos experimentos se encuentran diluidos en N<sub>2</sub>. En la Tabla A.1 se muestran las concentraciones de los gases utilizados.

*Tabla A.1 Concentración de los gases en las botellas a presión*

Gas	Pureza
H <sub>2</sub> S	0,2% en N <sub>2</sub>
O <sub>2</sub>	0,45% y 1,8% en N <sub>2</sub>
N <sub>2</sub>	99,999%
CH <sub>4</sub>	1% en N <sub>2</sub>

Sabiendo la concentración inicial de los diferentes reactivos y tomando como base de cálculo un caudal total de mezcla de 1000 mLN/min, el caudal de alimentación de cada uno de los reactivos gaseosos se obtiene en la ecuación Ec.A.1.

$$Q_i = \frac{C_{gi} * Q_t}{C_{oi}} \quad \text{Ec.A.1}$$

Donde:

- Q<sub>i</sub> → Caudal de gas i en condiciones normales (mLN/min).  
Q<sub>t</sub> → Caudal total de gases en condiciones normales (mLN/min).  
C<sub>gi</sub> → Concentración inicial del gas i en cada experimento (ppm)  
C<sub>oi</sub> → Concentración del gas i en la botella a presión (ppm)

El caudal de N<sub>2</sub> en cada experimento se calcula como la diferencia entre el caudal total de entrada (1000mLN/min) y la suma de todos los caudales del resto de los gases reactivos en condiciones normales, expresión recogida en la ecuación Ec.A.2.

$$Q_{N_2} = Q_t - \sum Q_i \quad \text{Ec.A.2}$$

Los caudales se expresan en condiciones normales para utilizar siempre un mismo sistema de referencia. Para calcular el caudal real introducido de cada gas se emplea la ecuación de los gases ideales para la temperatura y presión del laboratorio, quedando la expresión de dicho caudal recogida en la ecuación Ec.A.3.

$$Q'(\text{mL}/\text{min}) = \frac{Q(\text{mLN}/\text{min}) * P_{\text{lab}}(\text{mmHg}) * T_N(\text{K})}{T_{\text{lab}}(\text{K}) * P_N(\text{mmHg})} \quad \text{Ec.A.3}$$

Donde:

$T_{\text{lab}}$  → Temperatura en el laboratorio.

$P_{\text{lab}}$  → Presión en el laboratorio.

$T_N$  → Temperatura en condiciones normales ( $T_N=273\text{K}$ ).

$P_N$  → Presión en condiciones normales ( $P_N=760\text{mmHg}$ ).

Este caudal resultante  $Q'$  será el que deberemos introducir al reactor siendo previamente controlado mediante controladores de flujo másico (apartado A.2.3.) y medido mediante el uso de un medidor de caudal volumétrico (burbujímetro), cuyo funcionamiento se detalla en el apartado A.2.4.

## A.2.2 Borboteador

En los experimentos realizados es importante el suministro de una pequeña cantidad de vapor de agua, ya que a elevada temperatura se generan una gran cantidad de radicales y esto ayuda a evitar el efecto catalítico de recombinación de radicales en las paredes del reactor o *quenching*.

La inyección de vapor de agua se realiza pasando una corriente de nitrógeno por un borboteador que contiene agua (Figura A.2). Así, el nitrógeno se satura de agua y es introducido al reactor.



Figura A.2 Borboteador

La cantidad de agua arrastrada por la corriente de nitrógeno varía según las condiciones atmosféricas del laboratorio. Para determinarla, se aplica la ecuación Ec.A.7, obtenida a partir del modelo de Amagat, que supone la saturación de la corriente de gas cuya deducción se muestra a continuación:

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_T} = y_v \quad \text{Ec.A.4}$$

$$\frac{Q_{H_2O}}{Q_{H_2O} + Q_{N_2}} = y_v \quad \text{Ec.A.5}$$

$$Q_{H_2O}(1 - y_v) = Q_{N_2} y_v \quad \text{Ec.A.6}$$

$$Q_{H_2O} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{(1 - y_v)}{y_v}} = \frac{Q_{N_2}}{\frac{P_{sr}}{P_C^*} - 1} \quad \text{Ec.A.7}$$

Donde:

$Q_{H_2O}$  → Caudal de agua introducido (mLN/min).

$Q_{N_2}$  → Caudal de nitrógeno que entra al borboteador (mLN/min).

$Q_T$  → Caudal total (mLN/min).

$y_v$  → Fracción molar de vapor de agua.

$P_{sr}$  → Presión del sistema de reacción o presión del laboratorio (mmHg).

$P_C^*$  → Presión del vapor de agua a la temperatura del borboteador (mmHg).

La presión de vapor de agua se calcula a partir de la ecuación Ec.A.8 o ecuación de Antoine donde los parámetros son referentes al  $H_2O$ .

$$\ln P_C^* (\text{mmHg}) = A - \frac{B}{T_{\text{borboteador}} (K) + C} \quad \text{Ec.A.8}$$

Donde:

$A = 18,3036$

$B = 3816,44$

$C = -46,13$

$T_{\text{borboteador}} = T_{\text{lab}}$

Cabe destacar que este caudal de agua forma parte del caudal total introducido en el reactor establecido como 1000mLN/min. En experimentos donde se introducían dos corrientes de nitrógeno al reactor (oxidación individual de  $H_2S$  y oxidación individual de  $CH_4$ ), bastaba con disminuir el caudal de nitrógeno de la corriente menor para compensar el caudal de vapor de agua generado en el borboteador. En los experimentos de oxidación de  $H_2S$  con  $CH_4$ , el nitrógeno solo es introducido por una entrada (ya que las otras tres las ocupan  $CH_4$ ,  $H_2S$  y  $O_2$ ), debiéndose ajustar este caudal para generar el correspondiente de  $H_2O$  (realizar sucesivas veces la Ec.A.7) y así seguir obteniendo 1000mLN/min como suma de todos los caudales entrantes.

### A.2.3 Controladores de flujo másico

Para que el suministro de los gases al reactor sea constante a lo largo de todo el experimento, los caudales entrantes se regulan mediante controladores de flujo másico modelo 5850 TR de Brooks Instruments y de Bronkhorst High-Tech (Figura A.3). Estos controladores constan de un sensor de caudal, de una válvula de control y de un sistema de control electrónico integral.



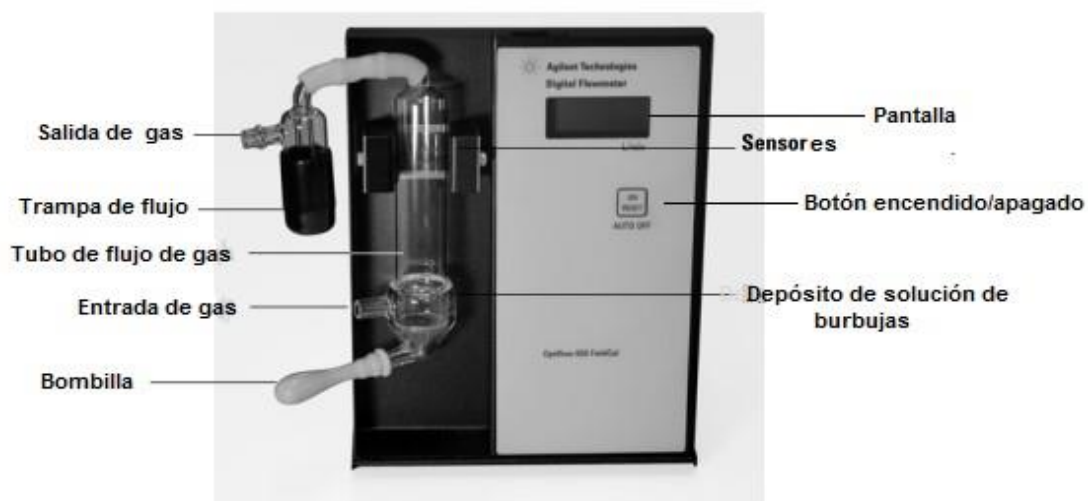
*Figura A.3 Controladores de flujo másico*

El grado de apertura de los medidores se regula mediante un programa de control de caudales desarrollado por el Servicio de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. El porcentaje de apertura es introducido teniendo en cuenta la capacidad del controlador y el caudal de salida deseado. Finalmente, es necesario comprobar el caudal de salida del controlador para verificar si realmente es el deseado.

### A.2.4 Medidor de caudal volumétrico (Burbujímetro)

Como se explicaba en el apartado anterior, la medición y verificación del caudal deseado se lleva a cabo con un burbujímetro, modelo Optiflow 650 de Agilent Technologies (Figura A.4).

El burbujímetro tiene un intervalo de medida comprendido entre 5-5000mL/min. El caudal volumétrico de gas se determina mediante un sensor que recoge el tiempo que una burbuja de jabón tarda en recorrer una determinada distancia. Con el fin de comprobar la no existencia de fugas a lo largo de la instalación, se miden los caudales individuales de cada gas, el caudal de mezcla reactante y también el caudal correspondiente a la mezcla de gases de salida del reactor.



*Figura A.4 Burbujímetro digital*

### A.2.5 Conducciones

Los tubos empleados para la conducción de gases tienen dimensiones de 6mm de diámetro exterior y 4mm de diámetro interior, y son de poliuretano y poliamida en su mayoría. Existen también tubos de teflón que son más resistentes y son empleados principalmente en las uniones con el reactor y en el transporte del  $H_2S$ . Las uniones se realizan con racores de acero inoxidable o de plástico, lineales o de tipo T.

Las líneas se encargan de conducir los gases hacia el reactor. Empiezan en los controladores de flujo másico y siguen hasta un panel de válvulas de tres vías como el mostrado en la Figura A.5. Por las válvulas individuales es posible hacer pasar el gas hacia el reactor o hacia el venteo. Del mismo modo, con la válvula inferior o de mezcla de gases, es posible hacer pasar la mezcla hacia los equipos o hacia el venteo.



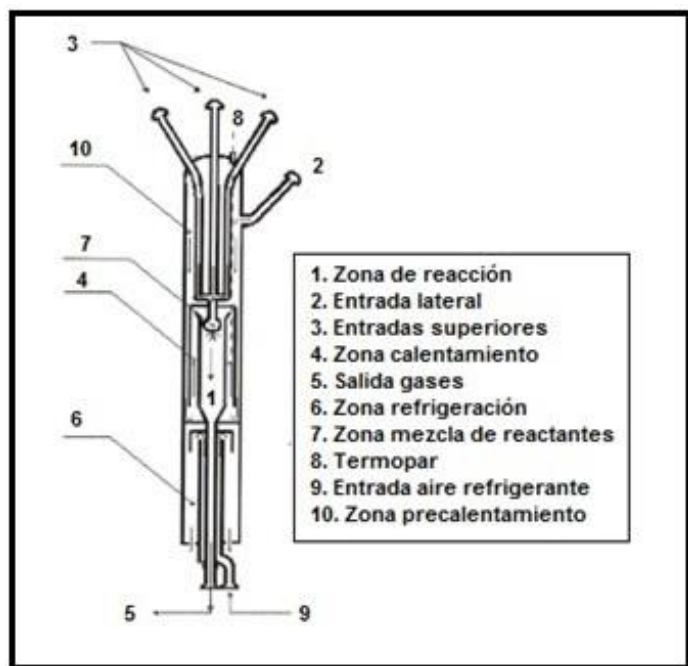
*Figura A.5 Panel de válvulas*

## A.3 Sistema de reacción

El sistema de reacción está constituido por el reactor de cuarzo de flujo pistón, el horno eléctrico y el sistema de control de temperatura en el horno.

### A.3.1 Reactor

El reactor usado en los experimentos es un reactor de flujo de cuarzo que opera en condiciones de flujo pistón cuyo diseño fue propuesto por el grupo de Combustión y Control de Emisiones Perjudiciales de la Universidad Técnica de Dinamarca en 1996. El reactor consta de dos partes: cabeza y cuerpo (Figura A.6.), que se juntan y sellan empleando grasa de grafito para evitar fugas. Como puede observarse también en la Figura A.6, el reactor posee tres entradas superiores y una lateral por donde se introduce el nitrógeno saturado en agua. En la parte inferior, el reactor posee una entrada y una salida, introduciéndose por la primera el aire de refrigeración y obteniéndose por la segunda los gases producto de la combustión.



*Figura A.6 Zonas del reactor de cuarzo*

### A.3.2 Horno

Para calentar la zona de reacción del reactor, se utiliza un horno eléctrico de tubo vertical abierto con potencia de 20kW, modelo TR-1, fabricado por Forns Hobersal (Figura A.7). Este horno posee tres zonas calefactoras independientes ofreciendo un perfil de temperatura uniforme en la zona de reacción. Las potencias de las resistencias de las zonas calefactoras se regulan a través de una unidad de control. El horno alcanza una temperatura máxima de 1150°C. Además, se emplean dos aislantes diferentes para evitar las pérdidas de calor. Un aislante de baja densidad que recubre el interior del horno y lana

de vidrio que se coloca en la parte interna, superior e inferior del horno con el fin de cubrir la holgura existente entre horno y reactor.



*Figura A.7 Horno eléctrico*

### A.3.3 Sistema de control de temperatura

La temperatura del horno es controlada por una unidad de control fabricada por Forns Hobersal. Consiste en una caja que cuenta con tres controladores PID encargados de regular la temperatura del horno. En la Figura A.8 puede verse la unidad de control con sus correspondientes mandos. En cada uno de los programadores digitales se introduce el *set-point* correspondiente a la temperatura deseada en el horno.



1. Interruptor general
2. Interruptor puesta en marcha zona 1. Inferior
3. Programador digital zona 1
4. Piloto indicador calefacción zona 1
5. Interruptor puesta en marcha zona 2. Central
6. Programador digital zona 2
7. Piloto indicador calefacción zona 2
8. Interruptor puesta en marcha zona 3. Superior
9. Programador digital zona 3
10. Piloto indicador calefacción zona 3

*Figura A.8 Sistema de control de temperatura*



Además se dispone de un perfil de temperaturas determinado experimentalmente para conseguir una temperatura constante en el reactor. La representación de la temperatura en función de la longitud del reactor aparece en la Figura A.9.

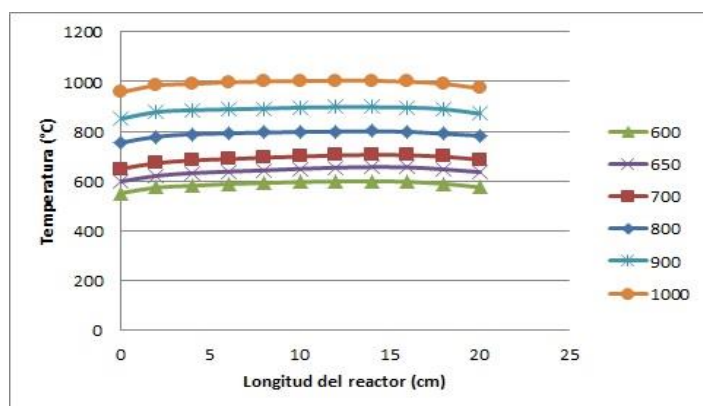


Figura A.9 Perfil de temperatura del reactor

Los valores de temperatura en función de la posición del reactor, siendo la posición 0 cm la parte superior del reactor y 20 cm la inferior, se recogen en la Tabla A.2.

Tabla A.2 Valores numéricos del perfil de temperatura

Temp.teórica = 600 °C		Temp.teórica = 650 °C		Temp.teórica = 700 °C	
[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]
0	552	0	599	0	650
2	575	2	622	2	673
4	582	4	633	4	684
6	589	6	639	6	689
8	593	8	644	8	695
10	597	10	650	10	699
12	599	12	655	12	704
14	600	14	657	14	706
16	598	16	656	16	705
18	590	18	648	18	699
20	576	20	637	20	687
Temp.teórica = 800°C		Temp.teórica = 900 °C		Temp.teórica = 1000°C	
[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]	[cm]	Temp. [°C]
0	755	0	851	0	957
2	779	2	878	2	985
4	789	4	886	4	991
6	793	6	889	6	998
8	796	8	892	8	1001
10	798	10	896	10	1003
12	800	12	898	12	1004
14	801	14	898	14	1004
16	799	16	896	16	1000
18	791	18	890	18	992
20	783	20	872	20	973



## A.4 Sistema de detección y análisis de gases

Antes de medir la concentración de los gases de salida del reactor en los distintos equipos debemos acondicionar el caudal de estos gases para no ocasionar daños ni interferir en los resultados de los análisis. Por otro lado, en la tabla A.3 se muestran los gases analizados y el equipo empleado para su correspondiente análisis.

*Tabla A.3 Gases y equipos utilizados en los experimentos*

<b>Gas analizado</b>	<b>Equipo de análisis</b>
Dióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )	Analizador de gas X-STREAM XE
Monóxido de carbono(CO)	Micro-Cromatógrafo/ Analizador de gas CO/CO <sub>2</sub>
Dióxido de carbono (CO <sub>2</sub> )	Micro-Cromatógrafo/ Analizador de gas CO/CO <sub>2</sub>
Hidrógeno (H <sub>2</sub> )	Micro-Cromatógrafo de gases
Metano (CH <sub>4</sub> )	Micro-Cromatógrafo de gases
Sulfuro de hidrógeno (H <sub>2</sub> S)	Micro-Cromatógrafo de gases

### A.4.1 Condensador y portafiltros

El condensador disponible consiste básicamente en un vaso de vidrio con encamisado en las paredes (Figura A.10), el cual se llena con agua líquida y una botella de agua congelada.

Tras atravesar el condensador, los gases resultantes atraviesan un filtro con el objetivo de retener posibles partículas sólidas que hayan podido formarse durante la reacción. El filtro es colocado en un portafiltros de acero inoxidable (Figura A.11). Los papeles de filtros empleados en los experimentos son de microfibras de vidrio borosilicato con 0,45 mm de espesor y 0,7 µm de poro.



*Figura A.10 Condensador*



*Figura A.11 Portafiltros*

#### A.4.2 Micro-Cromatógrafo de gases

El modelo del Micro-GC disponible en el laboratorio es el 3000A de Agilent (Figura A.12). Indicando en el software de control (Soprane) el número de mediciones que se desea realizar, las tomas de datos se llevan a cabo automáticamente almacenándose posteriormente en la memoria.

El equipo cuenta con cuatro módulos diferentes: OV1 para detectar hidrocarburos y oxigenados, PLOTU para detectar CO<sub>2</sub> e hidrocarburos ligeros, Stabilwax que detecta compuestos oxigenados y Molsieve encargado de detectar gases permanentes como N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> o CH<sub>4</sub>. Los tres primeros usan He como gas portador mientras que el último usa Ar.

El análisis de los gases puede dividirse en tres pasos: inyección, separación y detección. Puede destacarse el uso de la técnica backflush en los módulos B, C y D, que consiste en el uso de una precolumna para separar los compuestos indeseables. El tiempo que tarda la precolumna en girar para expulsar los gases no deseados se denomina tiempo de backflush.



*Figura A.12 Micro-cromatógrafo de gases*

#### A.4.3 Analizador de gas (CO/CO<sub>2</sub>)

El modelo de analizador que se encuentra en el laboratorio es el URAS 14, perteneciente a la casa comercial ABB Advance Optima (Figura A.13).

El equipo dispone de una bomba para introducir un caudal de gases constante a la celda de análisis. Antes de cada experimento se realizará la calibración del equipo, primero empleando nitrógeno (calibración cero) y luego empleando un gas patrón con 1500 ppm de CO y 1500 ppm de CO<sub>2</sub>. Durante el experimento, el equipo muestra de manera continua la concentración en ppm de los gases mencionados anteriormente.



*Figura A.13 Analizador de CO/CO<sub>2</sub>*

#### A.4.4 Analizador de gas (SO<sub>2</sub>)

Empleando un detector ultravioleta, el analizador de gases X-STREAM XE analiza los gases de salida del reactor con el fin de detectar SO<sub>2</sub> y mostrar su concentración en ppm. Como el analizador en continuo descrito en el apartado anterior, es necesaria una previa calibración del equipo, tanto con nitrógeno (calibración cero) como con un gas patrón (2000 ppm). El equipo se muestra en la Figura A.14.



*Figura A.14 Analizador de SO<sub>2</sub>*

## Anexo B. Procedimiento experimental

Para estudiar la influencia del  $\text{H}_2\text{S}$  en el proceso de oxidación de combustibles gaseosos ( $\text{CH}_4$ ) se llevan a cabo experimentos en un reactor de flujo de cuarzo que opera en condiciones de flujo pistón, a temperaturas comprendidas en un intervalo entre 400 y 1100°C, y para distintas estequiometrías, desde condiciones reductoras ( $\lambda=0,3$ ) hasta condiciones oxidantes ( $\lambda=2$ ).

### B.1 Preparación de los equipos

Para que los resultados experimentales sean viables es necesario asegurar que los equipos se encuentren en las condiciones adecuadas. De esta manera, antes de empezar el experimento debe procederse a la calibración de los equipos.

El micro-cromatógrafo de gases ya contaba con una calibración previa y no hacía falta volver a calibrarlo cada experimento. Únicamente se efectuaban varios pinchazos con  $\text{N}_2$  a modo de limpieza de las columnas.

Para el calibrado del analizador de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  primero se deja pasar una corriente de  $\text{N}_2$  y se efectúa la calibración cero. Seguidamente, se deja pasar un gas patrón que contiene, entre otros gases,  $\text{CO}$  y  $\text{CO}_2$  ambos con una concentración de 1500 ppm para realizar la calibración final.

El calibrado del analizador de  $\text{SO}_2$  se realiza de manera similar. Primero se deja pasar una corriente de  $\text{N}_2$  para realizar la calibración cero. A continuación, se deja pasar un gas patrón con una concentración de  $\text{SO}_2$  de 2000 ppm y se efectúa la calibración final del equipo.

### B.2 Realización de los experimentos

1. Calcular el caudal real de cada gas que se necesita introducir en función de las condiciones del experimento (presión y temperatura).
2. Puesta en marcha de las campanas extractoras.
3. Verificar las conexiones de las botellas a los medidores.
4. Abrir las botellas de los gases reactantes.
5. Medir los caudales necesarios de cada gas reactante, para lo cual se ajusta la apertura de la válvula de control de flujo másico y se comprueba que el caudal suministrado es el deseado con el burbujímetro.
6. Los equipos de análisis se conectan en serie: micro-cromatógrafo de gases, analizador de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  (en experimentos con  $\text{CH}_4$ ) y analizador de  $\text{SO}_2$  (en experimentos con  $\text{H}_2\text{S}$ ).
7. Se procede al cambio del filtro y colocación de una botella con agua congelada en el condensador. Además se pone en marcha el sistema de refrigeración mediante aire comprimido.

8. Terminada la calibración y asegurado que todas las conexiones están correctas se puede empezar la toma de datos, empezando desde temperatura ambiente hasta los 1100°C.
9. Para la toma de datos se espera a que la temperatura y la concentración de los compuestos sean completamente estables.
10. En el micro-cromatógrafo de gases se hacen varios muestreos hasta que la concentración de los gases quede homogénea y los resultados sean fiables. Cada análisis tiene una duración de 100 segundos.
11. Se anotan los valores de concentración obtenidos para CO, CO<sub>2</sub> y SO<sub>2</sub> (cuando se produzcan las reacciones correspondientes y se introduzcan CH<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>S) leídos en el analizador de CO/CO<sub>2</sub> y en el analizador de SO<sub>2</sub>.
12. Cuando ya se ha realizado en análisis completo para una temperatura, se sube la temperatura en el controlador hasta el siguiente valor deseado, se espera hasta que la temperatura se estabilice y se vuelve a empezar el proceso de toma de datos descrito.
13. Terminado el experimento, se cierran las botellas de gases, se apaga el horno y los distintos equipos.

